

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 7-53742

(43) 【公開日】 平成 7 年 (1995) 2 月 28 日

(54) 【発明の名称】 プリプレグ

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C08J 5/24 7310-4F

B29B 11/16 9350-4F

15/08 9350-4F

C08J 5/04 7310-4F

// B29K105:06

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 13

【出願形態】 書面

【全頁数】 14

(21) 【出願番号】 特願平 5-229707

(22) 【出願日】 平成 5 年 (1993) 8 月 6 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000003159

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(72) 【発明者】

【氏名】 岸 肇

【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1515 東  
レ株式会社愛媛工場内

(72) 【発明者】

【氏名】 尾崎 篤

【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1515 東

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-53742

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1995 (1995) February 28 day

(54) [Title of Invention] PREPREG

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C08J 5/24 7310-4F

B29B 11/16 9350-4F

15/08 9350-4F

C08J 5/04 7310-4F

// B29K105: 06

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 13

[Form of Application] document

[Number of Pages in Document] 14

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 5-229707

(22) [Application Date] 1993 year (1993) August 6 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000003159

[Name] TORAY INDUSTRIES INC. (DN 69-053-5422)

[Address] Tokyo Chuo-ku Nihonbashi Muro-machi 2-2-1

(72) [Inventor]

[Name] Bank Hajime

[Address] Inside of Ehime Prefecture Iyo-gun Masaki-cho Oaza Tsut  
sui 1515 Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) Ehime Works

(72) [Inventor]

[Name] Ozaki Atsushi

[Address] Inside of Ehime Prefecture Iyo-gun Masaki-cho Oaza Tsut

株式会社愛媛工場内

## (72) 【発明者】

【氏名】 小田切 信之

【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 東  
株式会社愛媛工場内

## (74) 【代理人】

【弁理士】

## (57) 【要約】

【目的】 吸水後の高温状態における圧縮強度、耐溶剤性を維持した上、耐衝撃性、層間靱性に優れ、さらには交差積層板を引張った際の板端剥離強度が著しく高い強化プラスチックを与えるためのプリプレグを提供する。

【構成】 次の構成要素 [A]、[B] および [C] からなり、[C] が [B] より表面側に存在していることを特徴とするプリプレグ。

【A】：強化繊維

【B】：ポリエーテルスルホンを含む熱硬化性樹脂

【C】：ポリイミドを含む熱硬化性樹脂

sui 1515 Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) Ehime Works

## (72) [Inventor]

[Name] Odagiri Nobuyuki

[Address] Inside of Ehime Prefecture Iyo-gun Masaki-cho Oaza Tsut  
sui 1515 Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) Ehime Works

## (74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

## (57) [Abstract]

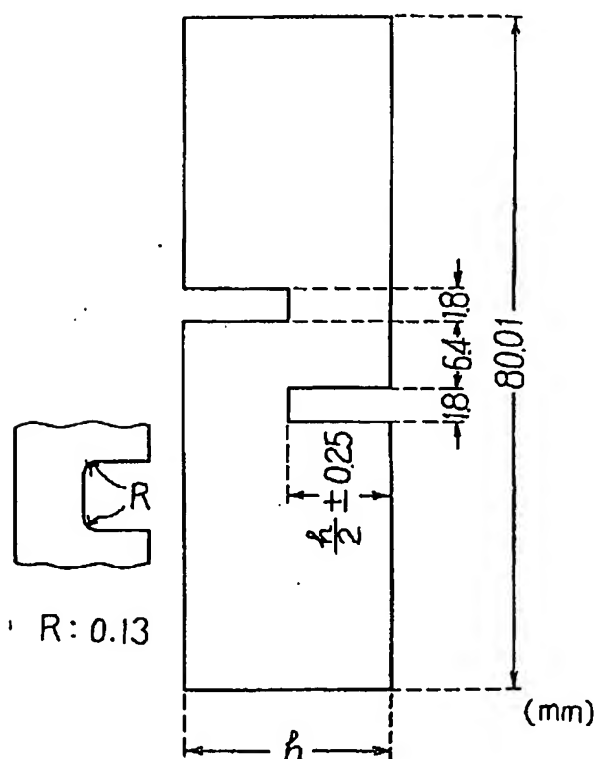
[Objective] After maintaining compressive strength and solvent resistance in high temperature state after the absorbing water, it is superior in impact resistance, and interlayer toughness furthermore case where cross lamination sheet was pulled it offers prepreg in order to give thereinforced plastic where edge delamination strength is high considerably.

[Constitution] Prepreg which designates that it consists of following constituent [A], [B] and the [C], [C] it exists in front side from [B] as feature.

[A]: Reinforcing fiber

[B]: Thermosetting resin which contains polyether sulfone.

[C]: Thermosetting resin which contains polyimide.



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の構成要素〔A〕、〔B〕および〔C〕からなり、〔C〕が〔B〕より表面側に存在していることを特徴とするプリプレグ。

〔A〕：強化繊維

〔B〕：ポリエーテルスルホンを含む熱硬化性樹脂

〔C〕：ポリイミドを含む熱硬化性樹脂

【請求項2】 構成要素〔C〕の90%以上が、プリプレグ表面からプリプレグの厚さの25%の深さの範囲内に局在化していることを特徴とする請求項1記載のプリプレグ。

【請求項3】 構成要素〔B〕および〔C〕中の熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂、シアネート樹脂またはビスマレイミド樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種の熱硬化性樹脂からなることを特徴とする請求項1または2記載のプリプレグ。

【請求項4】 構成要素〔C〕中に混合もしくは溶解されたポリイミドがシロキサン骨格を含むポリイミドであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のプリプレグ。

【請求項5】 構成要素〔C〕中に混合もしくは溶解されたポリイミドが構成要素〔C〕中の熱硬化性樹脂と反応する官能基を有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載のプリプレグ。

【請求項6】 構成要素〔B〕中に混合もしくは溶解されたポリエーテルスルホンが水酸基末端を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のプリプレグ。

【請求項7】 構成要素〔A〕、〔B〕、〔C〕および〔D〕からなり、〔C〕が〔B〕より表面側に存在し、〔D〕が構成要素〔C〕中に存在することを特徴とするプリプレグ。

〔A〕：強化繊維

〔B〕：ポリエーテルスルホンを含む熱硬化性樹脂

〔C〕：ポリイミドを含む熱硬化性樹脂

〔D〕：樹脂を素材とする微粒子

【請求項8】 構成要素〔C〕および〔D〕の90%以上が、プリプレグ表面からプリプレグの厚さの25%の深さの範囲内に局在化していることを特徴とする請求項7記載のプリプレグ。

## 【Claim(s)]

[Claim 1] Prepreg which designates that it consists of following constituent [A], [B] and the [C], [C] it exists in front side from [B] as feature.

[A]: Reinforcing fiber

[B]: Thermosetting resin which contains polyether sulfone.

[C]: Thermosetting resin which contains polyimide.

[Claim 2] Prepreg where 90 % or higher of constituent [C], designates that from prepreg surface the localization it has made inside range of depth of 25 % of the thickness of prepreg as feature, states in Claim 1.

[Claim 3] Prepreg which designates that it consists of thermosetting resin of at least 1 kind which is chosen from group where thermosetting resin in constituent [B] and [C] consists of epoxy resin, cyanate resin or bismaleimide resin as feature, states in Claim 1 or 2.

[Claim 4] It designates that it is a polyimide where polyimide which in constituent [C] it is mixed or is melted and contains siloxane skeleton as feature, prepreg which is stated in one claim either of the Claim 1 to 3.

[Claim 5] It designates that it possesses functional group where polyimide which in the constituent [C] it is mixed or is melted and can react with thermosetting resin in the constituent [C] as feature, prepreg which is stated in the one claim either of Claims 1 through 4.

[Claim 6] It designates that polyether sulfone which in constituent [B] it is mixed or is melted and has hydroxyl-terminated as feature, prepreg which is stated in one claim either of Claim 1 to 3.

[Claim 7] It consists of constituent [A], [B] and [C] and [D], [C] exists in the front side from [B], prepreg which designates that [D] exists in constituent [C] as feature.

[A]: Reinforcing fiber

[B]: Thermosetting resin which contains polyether sulfone.

[C]: Thermosetting resin which contains polyimide.

[D]: Microparticle which designates resin as material.

[Claim 8] Prepreg where 90 % or higher of constituent [C] and [D], designates that from prepreg surface the localization it has made inside range of depth of 25 % of the thickness of prepreg as feature, states in Claim 7.

【請求項 9】 構成要素 [D] がポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアラミド、ポリエーテルニトリルおよびポリベンズイミダゾールからなる群から選ばれた 1 種以上の樹脂を素材とすることを特徴とする請求項 7 または 8 記載のプリプレグ。

【請求項 10】 構成要素 [D] が曲げ弾性率  $170 \text{ kg/mm}^2$  以上のポリアミドと曲げ弾性率  $150 \text{ kg/mm}^2$  以下のポリアミドの 2 種のポリアミドを素材とすることを特徴とする請求項 7 または 8 記載のプリプレグ。

【請求項 11】 構成要素 [D] が熱硬化性樹脂とセミ IPN 化した熱可塑性樹脂を素材とすることを特徴とする請求項 7 または 8 記載のプリプレグ。

【請求項 12】 構成要素 [D] がフェノール樹脂、エポキシ樹脂およびマレイミド樹脂からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の熱硬化性樹脂を素材とすることを特徴とする請求項 7 または 8 記載のプリプレグ。

【請求項 13】 構成要素 [A] が炭素（黒鉛）繊維であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれか 1 項記載のプリプレグ。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、先進複合材料として強度、弾性率、さらにはこれらを比重で除した比強度、比弾性率の大なることを要求される構造体用に用いられる強化プラスチックを与えるプリプレグに関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】 先進複合材料は、強化繊維と、マトリックス樹脂を必須の構成要素とする不均一材料であり、このため、繊維軸方向の物性とそれ以外の方向の物性に大きな差が存在する。たとえば、落錘衝撃に対する抵抗性は、強化繊維の強度を向上させても抜本的な改良には結びつかないことが知られている。特に、熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂とする複合材料は、マトリックス樹脂の低靱性を反映し耐衝撃特性が不十分である。また、交差積層板に引張り荷重を加えた際、板端から層間剥離が生じることが多く、その為、積層構成の自由度が制限されることが多い。そこで、繊維軸方向以外の物性、特に耐衝撃性、層間靱性を改良することを目的として種々の方法が提案されている。

[Claim 9] Prepreg which designates that resin of one kind or more which is chosen from group where constituent [D] consists of polyamide, poly carbonate, the polyacetal, polyphenylene oxide, polyphenylene sulfide, polyarylate, polyester, polyamideimide, the polyimide, polyetherimide, polysulfone, polyether sulfone, polyether ketone, poly ether ether ketone, the poly aramid, polyether nitrile and polybenzimidazole is designated as material as feature, states in Claim 7 or 8.

[Claim 10] Prepreg where constituent [D] designates polyamide of flexural modulus  $170 \text{ kg/mm}^2$  or greater and that the polyamide of 2 kinds of polyamide of flexural modulus  $150 \text{ kg/mm}^2$  or less is designated as the material as feature, states in Claim 7 or 8.

[Claim 11] Prepreg where constituent [D], designates that thermoplastic resin which is made the thermosetting resin and semi-IPN is designated as material as feature, states in the Claim 7 or 8.

[Claim 12] Prepreg which designates that thermosetting resin of at least 1 kind which is chosen from group where constituent [D] consists of phenolic resin, epoxy resin and the maleimide resin is designated as material as feature, states in Claim 7 or 8.

[Claim 13] It designates that constituent [A] is carbon (graphite) fiber as feature, prepreg which is stated in one claim either of the Claim 1 to 12.

#### 【Description of the Invention】

##### 【0001】

【Field of Industrial Application】 As for this invention, as advanced composite material strength and elastic modulus, furthermore it is something regarding prepreg which gives reinforced plastic which is used for one for structure which specific strength and specific elastic modulus which divide these with density being large is required.

##### 【0002】

【Prior Art】 Advanced composite material is nonuniform material which designates reinforcing fiber and matrix resin as the necessary constituent, because of this, property of fiber axis direction big difference exists in property of direction other than that. As for resistance for for example falling weight impact, improving, it has been known strength of reinforcing fiber in drastic improvement that it is not related. Especially, composite material which designates thermosetting resin as matrix resin reflects the low toughness of matrix resin and impact resistance is insufficient. In addition, occasion where tensile load is added to cross lamination sheet, there are many times when delamination occurs from sheet edge, because of that, there is many a thing where degrees of freedom of laminate constitution is restricted. Then, various methods is proposed property other than fiber axis direction, the especially impact resistance, with fact that interlayer toughness is improved as

【0003】熱硬化性樹脂そのものの高活性化手法として、エポキシ樹脂にポリスルホン樹脂を添加する手法が特開昭60-243113号公報に、また、エポキシ樹脂に芳香族オリゴマを添加する手法が特開昭61-228016号公報に開示されている。この樹脂高活性化によって複合材料の耐衝撃性も改良されるとしている。

【0004】特開昭60-63229号公報では、繊維強化プリプレグの層間にエラストマーで改質したエポキシ樹脂フィルムを配して耐衝撃性の改善がなされることが開示されている。

【0005】米国特許第4,604,319号明細書では、繊維強化プリプレグの層間に熱可塑性樹脂フィルムを配して耐衝撃性の改善がなされることが開示されている。

【0006】本発明者らは米国特許第5,028,478号明細書において、樹脂を素材とする微粒子を含むマトリックス樹脂を開示した。特に、樹脂微粒子をプリプレグの表面に局在化させることにより、プリプレグのタック性（粘着性）およびドレープ性（以下、タック・ドレープ性）を有したまま耐衝撃性の改良された複合材料を与えることを示した。

【0007】米国特許第4,863,787号明細書では、エポキシ樹脂、反応性オリゴマおよび粒径10~75ミクロンのエラストマー状粒子からなるマトリックス樹脂を用いたプリプレグにより、耐衝撃性の改良された複合材料が得られることを開示している。ここでエラストマー粒子以外の硬化樹脂部分には相分離構造が形成されるとしている。

【0008】ヨーロッパ公開特許第0377194 A2号明細書では、アミノフェニルトリメチルインダン等の部分的に非芳香族性の骨格を有するエポキシ可溶性ポリイミド粒子（粒径2~35 $\mu$ m）を混合したエポキシ樹脂をマトリックス樹脂とすれば複合材料の耐衝撃性が向上することが開示されている。該公報によると可溶性ポリイミド粒子は複合材料の層間部で成形中に溶解するとしている。

【0009】特開平3-26750号公報ではエポキシ樹脂、反応性ポリスルホンオリゴマおよび反応性エラストマーとエポキシ樹脂からなる樹脂微粒子をマトリックス樹脂とした複合材料は耐衝撃性が優れているとしている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの手法は、その耐衝撃性改良効果がいまだ不十分であったり、耐衝撃性を改良するために耐熱性、ハンドリング性その他の特性を犠牲にするなど、それぞれに欠点を有している。

the object.

[0003] As high toughness conversion technique of thermosetting resin itself, technique which adds polysulfone resin to epoxy resin in Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-243113 disclosure, in addition, technique which adds aromatic oligomer to epoxy resin is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Showa 61-228016 disclosure. We have assumed that also impact resistance of composite material is improved by this resin high toughness conversion.

[0004] With Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-63229 disclosure, allotting epoxy resin film which in interlayer of fiber reinforced prepreg is improved with elastomer, what can do improvement of impact resistance is disclosed.

[0005] With U. S. Patent No. 4,604,319 specification, allotting thermoplastic resin film to interlayer of fiber reinforced prepreg, what can do improvement of impact resistance is disclosed.

[0006] These inventors disclosed matrix resin which includes micro particle which designates resin as material in U. S. Patent No. 5,028,478 specification. Especially, tackiness (tackiness) of prepreg and while it possessed drape (Below, tackiness \* drape) the fact that composite material where impact resistance is improved is given was shown the resin microparticle by localization doing in surface of prepreg.

[0007] With U. S. Patent No. 4,863,787 specification, fact that composite material where impact resistance is improved by the prepreg which uses matrix resin which consists of elastomer particle of the epoxy resin, reactivity oligomer and particle diameter 10 to 75 micron, is acquired is disclosed. We have assumed that phase separated structure is formed to cured resin portion other than the elastomer particle here.

[0008] If with European Unexamined Patent No. 0377194 A2 specification, epoxy resin which mixes epoxy fusible polyimide particle (particle diameter 2 to 35  $\mu$ m) which possesses the amino phenyl trimethyl indane or other partially nonaromatic skeleton is designated as matrix resin, impact resistance of composite material improving is disclosed. According to said disclosure as for fusible polyimide particle we assume that with interlayer part of composite material it melts while forming.

[0009] With Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-26750 disclosure as for composite material which designates resin microparticle which consists of epoxy resin, reactivity polysulfone oligomer and reactivity elastomer and epoxy resin as the matrix resin we have assumed that impact resistance is superior.

[0010]

[Problems to be Solved by the Invention] But, as for these technique, impact resistance improvement effect is insufficient still, in order to improve impact resistance heat resistance and handling property other characteristic such as are designated as sacrifice, have



【0011】特開昭60-243113号公報のように高分子量のポリスルホン等の熱可塑性樹脂を混合し樹脂靱性を向上させる場合、その樹脂組成物の粘度が高くなりすぎて強化繊維への含浸が困難となり、プリプレグのタック、ドレープ性も損われる。特開昭61-228016号公報のように分子量を下げたオリゴマを添加する場合も、十分な樹脂靱性を得るためには熱可塑性樹脂の添加量を十分多くする必要があり、それに伴い樹脂組成物の粘度が高くなりすぎて強化繊維への含浸が困難となる。また、熱可塑性樹脂の量を増やすに従い、硬化物の耐溶剤性が低下する。しかも、これら樹脂そのものの靱性を向上しても複合材料の耐衝撃性改良にとってはしだいに頭打ちになる傾向が認められる。

【0012】特開昭60-63229号公報のようにエラストマー改質熱硬化性樹脂を含む独立外層フィルムを用いた場合には、エラストマーの含量が多くなると耐熱性が低下し、エラストマーの含量が少ないと耐衝撃性の改善効果は非常に少ない。

【0013】また、米国特許第4,604,319号明細書のように熱可塑性樹脂フィルムを用いた場合には耐熱性の良好な熱可塑性樹脂フィルムを用いることにより耐熱性と耐衝撃性の改善効果の両立がある程度なされるが熱硬化性樹脂の利点であるタック性（粘着性）やドレープ性が失われる。また、耐溶剤性が良くないという熱可塑性樹脂の一般的欠点が複合材料に反映してしまう。

【0014】米国特許第4,863,787号明細書のように層間部に存在する粒子がエラストマーである場合、圧力や昇温速度等の成形条件変化により層間厚さが変化しやすく、結果的に耐衝撃性が成形条件の影響を受けやすい。また、エラストマーの存在が複合材料の耐熱性を低下させ、また層間剪断強度を低下させると考えられる。

【0015】ヨーロッパ公開特許0377194 A2号明細書のように層間部に可溶性ポリイミドを配置する場合も成形条件変化により層間厚さが変化しやすく、耐衝撃性が成形条件の影響を受けやすい。

【0016】特開平3-26750号公報には実施例に衝撃後圧縮強度（CAI）の記載がないので耐衝撃性の程度を評価することができないが、粒子中のエラストマーが耐熱性を低下させると考えられる。

【0017】一方、本発明者らは米国特許第5,028,478号明細書において、樹脂微粒子が層間部分に局在化する複合材料を開示している。耐熱性を維持しつつ耐衝撃性を向

possessed deficiency respectively.

[0011] Like Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-243113 disclosure polysulfone or other thermoplastic resin of high molecular weight is mixed and resin toughness when it improves, viscosity of resin composition becoming too high, impregnation to the reinforcing fiber becomes difficult, tackiness of prepreg, also drape is impaired. Like Japan Unexamined Patent Publication Showa 61-228016 disclosure when oligomer which lowered molecular weight is added, in order to obtain sufficient resin toughness, it is necessary addition quantity of thermoplastic resin to make fully many, viscosity of resin composition becoming too high attendant upon that, impregnation to reinforcing fiber becomes difficult. In addition, as quantity of thermoplastic resin is increased, solvent resistance of the cured product decreases. Furthermore, toughness of these resin itself improving, for impact resistance improvement of composite material gradually it can recognize tendency which becomes ceiling.

[0012] Like Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-63229 disclosure when independent outer layer film which includes elastomer-modified thermosetting resin is used, when content of elastomer becomes many, heat resistance decreases, when content of elastomer is little, improvement effect of impact resistance is very little.

[0013] In addition but, like U. S. Patent No. 4,604,319 specification when thermoplastic resin film is used, certain extent you can do compatibility of improvement effect of heat resistance and impact resistance, by using satisfactory thermoplastic resin film of heat resistance, tackiness (tackiness) and drape which are a benefit of thermosetting resin are lost. In addition, general deficiency of thermoplastic resin that reflects on composite material the solvent resistance is not good.

[0014] Like U. S. Patent No. 4,863,787 specification when particle which exists in interlayer part is elastomer, the interlayer thickness is easy to change with pressure and heating rate or other molding condition change, impact resistance is easy to receive influence of molding condition to resulting. In addition, existence of elastomer heat resistance of composite material decreasing in addition can think of interlayer shear strength that it decreases.

[0015] Like European Unexamined Patent 0377194 A2 specification when fusible polyimide is arranged in interlayer part, interlayer thickness is easy to change with molding condition change, impact resistance is easy to receive the influence of molding condition.

[0016] Because in Japan Unexamined Patent Publication Hei 3-26750 disclosure there is not statement of compressive strength (CAI) after the impact in Working Example, it cannot appraise extent of impact resistance, but the elastomer in particle can think of heat resistance that it decreases.

[0017] On one hand, as for these inventors resin microparticle has disclosed composite material which the localization is done in interlayer part amount in U. S. Patent No. 5,028,478 specification.

上させることを目的とし、非晶質透明ナイロンの微粒子を用いた実施例ではCAIが53.3ksiと高いが、一方向強化プラスチックの引き剥がしモードの層間靱性GICを測定したところ、従来のエポキシ樹脂をマトリックス樹脂とする強化プラスチックと大差はない。同技術の範疇で耐熱性の低い熱可塑性樹脂微粒子を用いることでCAIをさらに向上させ得るが、複合材料の耐熱性や層間剪断強度を低下させるおそれがある。

【0018】本発明は高い層間剪断強度や耐熱性、特に吸水後の高温状態における圧縮強度、耐溶剤性を維持したまま、上記先行例を上回る耐衝撃性、層間靱性を有し、さらには交差積層板を引張った際の板端剥離強度(EDS)が著しく高い強化プラスチックを与えるためのプリプレグを提供することをその課題とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明のプリプレグは上記目的を達するため次の構成を有する。すなわち、次の構成要素[A]、[B]および[C]からなり、[C]が[B]より表面側に存在していることを特徴とするプリプレグである。

[A] : 強化繊維

[B] : ポリエーテルスルホンを含む熱硬化性樹脂

[C] : ポリイミドを含む熱硬化性樹脂

さらには、次の構成要素[A]、[B]、[C]および[D]からなり、[C]が[B]より表面側に存在し、[D]が構成要素[C]中に存在することを特徴とするプリプレグである。

[A] : 強化繊維

[B] : ポリエーテルスルホンを含む熱硬化性樹脂

[C] : ポリイミドを含む熱硬化性樹脂

[D] : 樹脂を素材とする微粒子

【0020】(構成要素[A]の説明)本発明に構成要素[A]として用いられる要素は長繊維からなる強化繊維である。本発明に用いる強化繊維は、一般に先進複合材料として用いられる耐熱性および引張強度の良好な繊維である。たとえば、その強化繊維には、炭素繊維、黒鉛繊維、アラミド繊維、炭化ケイ素繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、タングステンカーバイド繊維、ガラス繊維があげられる。このうち比強度、比弾性率が良好で軽量化に大きな寄与が認められる炭素繊維や黒鉛繊維が本発明には最も良好である。炭素繊維や黒

While maintaining heat resistance, impact resistance it designates that it improves as object, with Working Example which uses microparticle of amorphous transparent nylon the CAI 53.3 ksi and is high, but when interlayer toughness GIC of peeling mode of one direction reinforced plastic was measured, there is not a reinforced plastic and a great difference which designate conventional epoxy resin as matrix resin. By fact that thermoplastic resin microparticle where heat resistance is low with category of the same technology is used, CAI furthermore it can improve, but the heat resistance and interlayer shear strength of composite material there is a possibility of decreasing.

[0018] As for this invention it possesses impact resistance and interlayer toughness which exceed way and above-mentioned prior example which maintain compressive strength and solvent resistance in high temperature state after high interlayer shear strength and heat resistance and especially absorbing water furthermore case where cross lamination sheet was pulled it designates that the prepreg in order to give reinforced plastic where edge delamination strength (EDS) is high considerably is offered as problem.

[0019]

[Means to Solve the Problems] Prepreg of this invention in order to achieve above-mentioned objective to reach, has following constitution. It consists of namely, following constituent [A], [B] and [C], is the prepreg which designates that [C] it exists in front side from [B] as feature.

[A] : Reinforcing fiber

[B] : Thermosetting resin which contains polyether sulfone.

[C] : Thermosetting resin which contains polyimide.

Furthermore, it consists of following constituent [A], [B], [C] and [D], [C] exists in front side from [B], it is a prepreg which designates that [D] exists in constituent [C] as feature.

[A] : Reinforcing fiber

[B] : Thermosetting resin which contains polyether sulfone.

[C] : Thermosetting resin which contains polyimide.

[D] : Microparticle which designates resin as material.

[0020] (Explanation of constituent [A]) Element which is used for this invention as constituent [A] is reinforcing fiber which consists of filament. As for reinforcing fiber which is used for this invention, generally it is a satisfactory fiber of heat resistance and breaking strength which are used as the advanced composite material. It can increase carbon fiber, graphite fiber, aramid fiber, silicon carbide fiber, alumina fiber, the boron fiber, tungsten carbide fiber and glass fiber in reinforcing fiber of for example. specific strength among these, specific elastic modulus being satisfactory, carbon



鉛繊維は用途に応じてあらゆる種類の炭素繊維や黒鉛繊維を用いることが可能であるが、引張伸度1.5%以上の高強度炭素繊維が複合材料の強度発現のため適している。引張強度450 kgf/mm<sup>2</sup>以上、引張伸度1.7%以上の高強度高伸度炭素繊維はさらに好ましく、引張伸度1.9%以上の高強度高伸度炭素繊維が最も適している。また、本発明には長繊維状の強化繊維を用いるが、その長さは5 cm以上であることが好ましい。それより短い場合、強化繊維の強度を複合材料として十分に発現させることが困難となる。また、炭素繊維や黒鉛繊維は他の強化繊維と混合して用いてもよい。また、強化繊維はその形状や配列は特に限定されず、たとえば、単一方向、ランダム方向、シート状、マット状、織物状、組み紐状であっても使用可能である。また、特に、比強度、非弾性率が高いことを要求される用途には強化繊維が単一方向に引き揃えられた配列が最も適しているが、取り扱いの容易なクロス（織物）状の配列も本発明には適している。

【0021】（構成要素[B]および[C]の説明）本発明において構成要素[B]として用いられる要素はポリエーテルスルホン含有する熱硬化性樹脂である。本発明において構成要素[C]として用いられる要素はポリイミド含有する熱硬化性樹脂である。

【0022】マトリックス樹脂として構成要素[B]のみを用い、構成要素[C]を有しない場合は強化プラスチックの耐衝撃性、層間靱性は低く、逆にマトリックス樹脂として構成要素[C]のみを用い、構成要素[B]を有しない場合は強化プラスチックの圧縮強度が低下する。

【0023】しかし、構成要素[B]および構成要素[C]を強化プラスチック中に適切に配置することにより、これまで二律背反する特性であった高い耐衝撃性、層間靱性と高い圧縮強度や層間剪断強度、耐溶剤性を両立させることを見出したのである。

【0024】構成要素[C]は、強化プラスチックの積層層間部に局在化することが高い耐衝撃性、層間靱性、さらには優れた板端剥離強度を与えるために重要である。

【0025】構成要素[C]が、強化プラスチックの積層層間部に局在化して存在することは、成形前のプリプレグの形態に置き換えると構成要素[C]の大部分がプリプレグ表面付近に局在化しているということである。特に構成要素[C]の90%以上が、プリプレグ表面からプリプレグの厚さの25%の深さの範囲内に存在する場合、この条件をはずれてプリプレグ内部深くに構成要素[C]が入った場合より、強化プラスチックの耐衝撃性、層間靱性、板端剥離強度は格段

fiber or graphite fiber where it can recognize big contribution in weight reduction is satisfactory in this invention. As for carbon fiber or graphite fiber it is possible to use carbon fiber or graphite fiber of all types, according to application, but high strength carbon fiber of tensile elongation 1.5% or higher because of the strength manifestation of composite material it is suitable. high strength high elongation carbon fiber of breaking strength 450 kgf/mm<sup>2</sup> or greater and tensile elongation 1.7% or higher furthermore is desirable, the high strength high elongation carbon fiber of tensile elongation 1.9% or higher is suitable most. In addition, reinforcing fiber of long fiber is used to this invention, but as for the length it is desirable to be 5 cm or greater. When it is shorter than that, it becomes difficult to reveal in the fully with strength of reinforcing fiber as composite material. In addition, mixing with other reinforcing fiber, it is possible to use the carbon fiber or graphite fiber. In addition, as for reinforcing fiber as for shape and arrangement the especially limit it is not done, it is a for example single direction, a random direction, a sheet, a mat, a woven and a braid condition and is a usable. In addition, arrangement where especially, reinforcing fiber pulls the fact that specific strength and nonelasticity are high to single direction in application which is required and is arranged is suitable most, but also arrangement of easy cloth (weave) condition of handling is suitable for this invention.

[0021] Regarding to (Explanation of constituent [B] and [C]) this invention, element which is used as constituent [B] is the thermosetting resin which contains polyether sulfone. Regarding to this invention, element which is used as constituent [C] is the thermosetting resin which contains polyimide.

[0022] As matrix resin does not possess constituent [B] making use of only constituent [B], when it does not possess constituent [C], when impact resistance of reinforced plastic, the interlayer toughness is low, conversely as matrix resin making use of only constituent [C], the compressive strength of reinforced plastic decreases.

[0023] But, high impact resistance and interlayer toughness where it was a characteristic which antinomy is done so far constituent [B] and constituent [C] by arranging appropriately in the reinforced plastic, high compressive strength and interlayer shear strength and solvent resistance being compatible, you discover fact that it can.

[0024] Constituent [C], in laminate interlayer part of reinforced plastic localization impact resistance and interlayer toughness whose it is high to do, furthermore is important in order to give the edge delamination strength which is superior.

[0025] Constituent [C], localization making laminate interlayer part of reinforced plastic, fact that existing, when it replaces to shape of prepreg before forming, means major portion of constituent [C] localization has made prepreg surface vicinity. Especially when 90% or higher of constituent [C], from prepreg surface it exists inside range of depth of 25% of thickness of prepreg, this condition coming off, from when constituent [C] enters into prepreg inside depths, the impact resistance of reinforced plastic, interlayer toughness and

に優れたものとなる。[C]の90%以上が、プリプレグ表面からプリプレグの厚さの20%の深さの範囲内に局在化する場合、より顕著な効果が現れるのでさらに好ましい。このような局在化手段としては、構成要素[B]をマトリックス樹脂とし、強化繊維に含浸させた一次プリプレグをまず作製し、次に構成要素[C]、からなる残りのマトリックス樹脂フィルムを一次プリプレグの表面に貼りつける方法などを採用することができる。この場合のプリプレグを層構造としてモデル的に説明すると、構成要素[A]と[B]とからなる層とその外側に存在する構成要素[C]からなる層を有する多層構造体と表現しうる。

【0026】プリプレグ中の構成要素[B]、[C]の分布状態は、プリプレグ表面から少量ずつ樹脂をサンプリングし、液体クロマトグラフィ(LC)や赤外線スペクトル(IR)、核磁気共鳴(NMR)といった機器による樹脂組成分析によって評価できる。

【0027】構成要素[B]と[C]の比率は、 $[B]/[C] = 0.5 \sim 5$ の範囲が好ましい。これより小さい場合は吸水高温下での圧縮強度の低下が著しく、これより大きい場合は層間靱性向上効果が小さい。より好ましくは0.7~4の範囲である。

【0028】構成要素[B]および構成要素[C]の主成分である熱硬化性樹脂は、熱または光や電子線などの外部からのエネルギーにより硬化して、少なくとも部分的に三次元硬化物を形成する樹脂が好ましく用いられる。

【0029】本発明に適した熱硬化性樹脂の具体例としては、特に、エポキシ樹脂があげられ、一般に硬化剤や硬化触媒と組合せて用いられる。特に、アミン類、フェノール類、炭素炭素二重結合を有する化合物を前駆体とするエポキシ樹脂が好ましい。具体的には、アミン類を前駆体とするエポキシ樹脂としては、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-m-アミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾールの各種異性体、フェノール類を前駆体とするエポキシ樹脂として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、炭素炭素二重結合を有する化合物を前駆体とするエポキシ樹脂としては、脂環式エポキシ樹脂等があげられるが、勿論これらに限定されない。また、これらのエポキシ樹脂をブロム化したブロム化エポキシ樹脂も用いられる。テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンに代表される芳香族アミンを前駆体とするエポキシ樹脂は耐熱性が良好で強化繊維との接着性が良好なため本発明に最も適している。

【0030】エポキシ樹脂はエポキシ硬化剤と組合せて好ましく用いられる。エポキシ硬化剤はエポキシ基と反応する活性基を有する化合物であれば本質的にはいづれの化合物も用いることができる。公知のエポキシ硬化剤を適宜用いるこ

edge delamination strength become something which is superior markedly. When 90 % or higher of [C], from prepreg surface localization it makes insiderrange of depth of 20 % of thickness of prepreg, because remarkable effect appears, furthermore it is desirable. As this kind of localization means, constituent [B] is designated as matrix resin, primary prepreg which is impregnated in reinforcing fiber can first be produced, next the constituent [C] and method etc which sticks remaining matrix resin film which consists of to surface of primary prepreg can be adopted. When you explain to schematic with prepreg in this case as the layered structure, layer which consists of constituent [A] and [B], layer which consists of constituent [C] which exists in outside, can express multilayer structure which it possesses.

[0026] Distribution state of constituent [B],[C] in prepreg at a time trace sampling does the resin from prepreg surface, can appraise with resin compatibility analysis due to equipments such as liquid chromatography (LC) and infrared radiation spectrum (IR) and nuclear magnetic resonance (nmr).

[0027] As for ratio of constituent [B] and [C], range of  $[B]/[C] = 0.5$  to 5 is desirable. When it is smaller than this, decrease of compressive strength under absorbing water high temperature is considerable, when it is larger than this, interlayer toughness improved effect is small. It is a range of more preferably 0.7 to 4.

[0028] As for thermosetting resin which is a main component of constituent [B] and constituent [C], hardening with energy from heat or light and electron beam or other outside, it can use the resin which at least forms partially three-dimensional cured product desirably.

[0029] Especially, epoxy resin is listed as concrete example of thermosetting resin which is issued for this invention, generally is used combining with curing agent and the curing catalyst. Especially, epoxy resin which designates compound which possesses the amines, phenols and carbon-carbon double bond as precursor is desirable. Concretely, you can list alicyclic epoxy resin etc as epoxy resin which designates the compound which possesses bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, bisphenol S form epoxy resin, phenol novolac type epoxy resin, the cresol novolac type epoxy resin and carbon-carbon double bond various isomer of tetra glycidyl diamino diphenylmethane, triglycidyl -p-aminophenol, the triglycidyl -m-amino phenol and triglycidyl amino cresol, as epoxy resin which designates phenols as the precursor, as precursor as epoxy resin which designates amines as the precursor, but limit it does not make of course these. In addition, also brominated epoxy resin which bromination does these epoxy resin is used. epoxy resin which designates aromatic amine which is represented in tetra glycidyl diamino diphenylmethane as precursor heat resistance being satisfactory, because adhesiveness of the reinforcing fiber is satisfactory, most is suitable for this invention.

[0030] Epoxy resin is used desirably combining with epoxy curing agent. If epoxy curing agent is compound which possesses active group which can react with epoxy group, you can use each compound essentially. epoxy curing agent of public knowledge

とができるが、特に、アミノ基、酸無水物基、アジド基を有する化合物が適している。具体的には、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルスルホンの各種異性体、アミノ安息香酸エステル類が適している。より具体的に説明すると、ジシアンジアミドはプリプレグの保存性に優れるため好んで用いられる。またジアミノジフェニルスルホンの各種異性体は、耐熱性の良好な硬化物を与えるため本発明には最も適している。アミノ安息香酸エステル類としては、トリメチレングリコールジ-p-アミノベンゾエートやネオペンチルグリコールジ-p-アミノベンゾエートが好んで用いられ、ジアミノジフェニルスルホンに比較して、耐熱性に劣るものの、引張伸度に優れるため用途に応じて選択して用いられる。

【0031】また、エポキシ樹脂に微粉末状シリカなどの無機質微粒子やエラストマーなどを少量混合することも可能である。

【0032】構成要素【B】および構成要素【C】中の熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂以外に、マレイミド樹脂、アセチレン末端を有する樹脂、ナジック酸末端を有する樹脂、シアン酸エステル末端を有する樹脂、ビニル末端を有する樹脂、アリル末端を有する樹脂も好ましく用いられる。これらは適宜、エポキシ樹脂や他の樹脂と混合して用いてもよい。また、反応性希釈剤やエラストマーなどの改質剤を耐熱性を大きく低下させない程度に混合して用いてもよい。

【0033】マレイミド樹脂は、1分子あたりマレイミド基を平均2個以上含む化合物である。ジアミノジフェニルメタンを原料とするビスマレイミドが特に好適に用いられる。この種のマレイミド化合物としては例えばN, N'-フェニレンビスマレイミド、N, N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N, N'-メチレンジ-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-オキシジ-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ベンゾフェノンビスマレイミド、N, N'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、N, N'-(3, 3'-ジメチル)-メチレンジ-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンビスマレイミド、N, N'-m (又はp)-キシリレンビスマレイミド、N, N'-(3, 3'-ジエチル)-メチレンジ-p-フェニレンビスマレイミド、N, N'-メタトリレンジマレイミドやビス(アミノフェノキシ)ベンゼンのビスマレイミドを始め、アニリンとホルマリンの反応生成物である混合ポリアミンと無水マレイン酸との反応生成物があげられるが、勿論本発明はこれらに限定されない。また、これらマレイミド化合物は2種以上の混合系で用いてもよく、またN-アリルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのモノマレイミド化合物を含有してもよい。

【0034】マレイミド樹脂は硬化剤(反応性希釈剤)と組合せて好ましく用いられる。硬化剤はマレイミド基と反応し得る活性基を有する化合物であれば本質的にはいづれの化合物も用いることができる。公知の硬化剤を適宜用いることができるが、特に、アミノ基、アリル基に代表されるアルケニ

can be used appropriately, but especially, the compound which possesses amino group, acid anhydride group and azido group is suitable. Concretely, various isomer of dicyanodiamide and diamino diphenylsulfone, amino benzoic acid esters issuitable. When from you explain concretely, dicyanodiamide is used because it issuperior in storage property of prepreg liking. In addition various isomer of diamino diphenylsulfone, in order to give the satisfactory cured product of heat resistance, most are suitable for this invention. As amino benzoic acid esters, trimethylene glycol di-p-amino benzoate and neopentyl glycol di-p-amino benzoate liking, although it is used, by comparison with dianino diphenylsulfone, it is inferior to heat resistance, because it issuperior in tensile elongation, selecting according to application, it is used.

[0031] In addition, trace also it is possible in epoxy resin to mix the fine powder silica or other inorganic fine particle and elastomer etc.

[0032] As thermosetting resin in constituent [B] and constituent [C], other than epoxy resin, the resin which possesses maleimide resin and acetylene end, resin which possesses Nadic acid end, resin which possesses cyanate ester end, resin which possesses vinyl end, Also resin which possesses allyl end is desirably used. As needed, mixing with epoxy resin and other resin, it is possible to use these. In addition, reactive diluent and elastomer or other modifier mixing heat resistance to extent which does not decrease largely, it is possible to use.

[0033] Maleimide resin is compound which even 2 or more includes per molecule maleimide group. It can use for especially ideal bismaleimide which designates diamino diphenylmethane as starting material. As maleimide compound of this kind for example N, N'-phenylene bismaleimide, N, N'-hexamethylene bismaleimide, N, N'-methylene-di-p-phenylene bismaleimide, N, N'-oxy-di-p-phenylene bismaleimide, N, N'-4, 4'-benzophenone bismaleimide, N, N'-di phenyl sulfone bismaleimide, the N, N'-(3, 3'-di methyl)-methylene-di-p-phenylene bismaleimide, N, N'-4, 4'-di cyclohexyl methane bismaleimide and N, N'-m (Or p)-xylylene-bismaleimide, in addition to bismaleimide of N, N'-(3, 3'-di ethyl)-methylene-di-p-phenylene bismaleimide, N, N'-meta tolylene-di-maleimide and the bis (aminophenoxy) benzene, you can list of aniline and reaction product of mixed polyamine and the maleic anhydride which is a reaction product of formalin, but this invention limit does not make of course these. In addition, it is possible to use these maleimide compound with mixing system of the 2 kinds or more, in addition to contain N-allyl maleimide, N-propyl maleimide, N-hexyl maleimide and the N-phenyl maleimide or other monomaleimide compound is possible.

[0034] Maleimide resin is used desirably combining with curing agent (reactive diluent). If curing agent is compound which possesses active group which can react with maleimide group, you can use each compound essentially. curing agent of public knowledge can be used appropriately, but especially, the compound which possesses

ル基、ベンゾシクロブテン基、アリルナジックイミド基、イソシアネート基、シアネート基、エポキシ基を有する化合物が適している。例えば、アミノ基を有する硬化剤としてはジアミノジフェニルメタンが代表的であり、アルケニル基を有する硬化剤としては、0, 0'-ジアリルビスフェノールAやビス(プロペニルフェノキシ)スルホンなどがあげられる。

【0035】上記のビスマレイミドとシアン酸エステルで構成されるビスマレイミド・トリアジン樹脂(BT樹脂)も本発明の熱硬化性樹脂として好適である。シアン酸エステル末端を有する樹脂としては、ビスフェノールAに代表される多価フェノールのシアン酸エステル化合物が好適である。シアン酸エステル樹脂とビスマレイミド樹脂と組合わせた樹脂は、三菱ガス化学(株)からBTレジンとして市販されており本発明に適している。これらは一般にエポキシ樹脂より、耐熱性と耐水性が良好である半面、靱性や耐衝撃性が劣るため用途に応じて選択して用いることが好ましい。ビスマレイミドとシアン酸エステルは通常重量比で0/100~70/30の範囲で用いられる。0/100の場合はシアネート(トリアジン)樹脂であるが、本発明ではこれも適している。

【0036】構成要素[B]および構成要素[C]中の熱硬化性樹脂として、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂といった工業界で広く認知された熱硬化性樹脂も用いることができる。

【0037】構成要素[B]に添加するポリエーテルスルホンとは、芳香族系の環構造をエーテル結合およびスルホン結合で結ぶガラス転移温度160℃以上の高耐熱性を有するポリマーである。市販品として三井東圧(株)製、5003P等が挙げられるが、適宜モノマーを組合わせ合成したものも好ましく用いることができる。

【0038】構成要素[C]に添加するポリイミドとは、芳香族系の環構造をイミド結合で結ぶガラス転移温度170℃以上の高耐熱性を有するポリマーである。市販品としてジーイープラスチックジャパン(株)製、ウルテム1000が挙げられるが、適宜モノマーを組合わせ合成したものも好ましく用いることができる。

【0039】ポリイミドの合成法は、公知のいずれの方法を用いることもできるが、代表的にはテトラカルボン酸二無水物とジアミノ化合物とを反応させることによって合成する。テトラカルボン酸二無水物の好ましい例は、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、などの芳香族テトラカルボン酸二無水物、より好ましくは、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。

alkenyl group, benzocyclobutene group, allyl nadic imide group, isocyanate group, the cyanate group and epoxy group which are represented in amino group and allyl groups suitable. diamino diphenylmethane is representative as curing agent which possesses for example amino group, you can list 0,0'-di allyl bisphenol A and bis(propenyl phenoxy) sulfone etc as curing agent which possesses the alkenyl group.

[0035] It is ideal above-mentioned bismaleimide and bismaleimide\* triazine resin (BT resin) which is formed with cyanate ester as thermosetting resin of this invention. cyanate ester compound of polyvalent phenol which is represented in bisphenol A as resin which possesses cyanate ester end, is ideal. resin which is combined with cyanate ester resin and bismaleimide resin is marketed is suitable for this invention as BT resin from Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd. and. As for these because generally epoxy resin compared to, one side, the toughness and impact resistance where heat resistance and water resistance are satisfactory are inferior, selecting according to application, it is desirable to use. bismaleimide and cyanate ester with weight ratio are used usually in range of the 0/100 to 70/30. In case of 0/100 it is a cyanate (triazine) resin, but with this invention this it is suitable.

[0036] As thermosetting resin in constituent [B] and constituent [C], you can use also thermosetting resin which is widely acknowledged with industry such as phenolic resin, the resorcinol resin, unsaturated polyester resin, diallyl phthalate resin, urea resin and melamine resin.

[0037] Polyether sulfone which is added to constituent [B] ring structure of aromatic type is the polymer which possesses high heat resistance of glass transition temperature 160 °C or higher which is tied with the ether bond and sulfone bond. Mitsui Toatsu KK make and 5003P etc are listed as commercial product you can use also those which are synthesized, but combining as needed monomer desirably.

[0038] Polyimide which is added to constituent [C] is polymer which possesses the high heat resistance of glass transition temperature 170 °C or higher which ties ring structure of aromatic type with imide bond. GE Plastics Japan Ltd. make and Ultem 1000 are listed as commercial product you can use also those which are synthesized, but combining as needed monomer desirably.

[0039] Synthetic method of polyimide can also use any method of public knowledge, but it synthesizes with tetracarboxylic acid dianhydride and diamino compound in representative by reacting. Example where tetracarboxylic acid dianhydride is desirable, can list pyromellitic dianhydride, the 3, 3', 4, 4'-benzophenone tetracarboxylic acid dianhydride, 3, 3', 4, 4'-biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride, 3, 3', 4, 4'-di phenyl ether tetracarboxylic acid dianhydride, 3, 3', 4, 4'-di phenyl sulfone tetracarboxylic acid dianhydride, or other aromatic tetracarboxylic acid dianhydride, more preferably, the 3, 3', 4, 4'-biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride and 3, 3', 4, 4'-di phenyl ether tetracarboxylic acid dianhydride or other aromatic tetracarboxylic acid dianhydride.



【0040】ジアミノ化合物の好ましい例は、ジアミノジフェニルメタン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルスルフィド、ジアミノジフェニルエタン、ジアミノジフェニルプロパン、ジアミノジフェニルケトン、ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、ジアミノジフェニルフルオレン、ビス（アミノフェノキシ）ベンゼン、ビス（アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、ビス（アミノフェノキシ）ジフェニルプロパン、ビス（アミノフェノキシ）ジフェニルヘキサフルオロプロパン、フルオレンジアミン、ジアミノジフェニルメタンのジメチル置換体、ジアミノジフェニルメタンのテトラメチル置換体、ジアミノジフェニルメタンのジエチル置換体、ジアミノジフェニルメタンのテトラエチル置換体、ジアミノジフェニルメタンのジメチルジエチル置換体などの芳香族ジアミノ化合物、より好ましくは、ビス（アミノフェノキシ）ベンゼン、ビス（アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、ビス（アミノフェノキシ）ジフェニルプロパン、ビス（アミノフェノキシ）ジフェニルヘキサフルオロプロパン、ジアミノジフェニルフルオレン、フルオレンジアミン、ジアミノジフェニルメタンのジメチル置換体、ジアミノジフェニルメタンのテトラメチル置換体、ジアミノジフェニルメタンのジエチル置換体、ジアミノジフェニルメタンのテトラエチル置換体、ジアミノジフェニルメタンのジメチルジエチル置換体などの芳香族ジアミノ化合物を挙げることができる。特にイミド結合の他にエーテル結合をもつものが好ましい。

【0041】また、構成要素【C】が含有するポリイミドとして、熱硬化性樹脂と相溶性の連鎖と非相溶性の連鎖からなるブロック共重合体またはグラフト共重合体を用いることは相溶性制御の観点から特に好ましい。

【0042】好ましい具体例の1つは、構成要素【C】の熱硬化性樹脂とは本来非相溶性であるシロキサン骨格からなる連鎖を有するブロック共重合体またはグラフト共重合体である。代表的なシロキサン連鎖としてジメチルシロキサン骨格があげられるが、フェニルシロキサンを含有していてもよい。シロキサン連鎖を有することで樹脂吸水率を低下させ耐水性を高めることができる。

【0043】構成要素【C】が含有するポリイミドが本来構成要素【C】中の熱硬化性樹脂成分と非相溶性である連鎖をブロック鎖として有する場合、同じ分子量の完全相溶連鎖のみからなるポリイミドの場合と比較し、その添加による樹脂粘度増加が小さい。したがって作業性の低下が少なく、この樹脂をマトリックス樹脂とするプリプレグはタック性、ドレープ性が優れているという効果がある。別の見方をすると、構成要素【C】中のポリイミド添加量の制約が緩く、タック性を損わずに樹脂系に多量に導入でき樹脂韌性向上に有利である。

【0044】構成要素【C】中のポリイミド含量は構成要素【C】全成分中の5～35重量%が好ましい。これより少な

[0040] Diamino compound is desirable as for example where, diamino diphenylmethane, metaphenylene diamine, paraphenylene diamine, diamino diphenylether, diamino biphenyl sulfone, diamino diphenylsulfide, diamino diphenylethane, diamino biphenyl propane, diamino diphenylketone, dimethyl-substituted compound of diamino biphenyl hexafluoropropane, diamino biphenyl fluorene, bis (aminophenoxy) benzene, bis (aminophenoxy) biphenyl sulfone, bis (aminophenoxy) biphenyl propane, the bis (aminophenoxy) biphenyl hexafluoropropane, fluorene diamine and diamino diphenylmethane, tetramethyl substituted compound of diamino diphenylmethane, diethyl substituted compound of diamino diphenylmethane, tetraethyl substituted compound of diamino diphenylmethane, dimethyl diethyl substituted compound or other aromatic diamino compound of diamino diphenylmethane, the dimethyl-substituted compound of more preferably, bis (aminophenoxy) benzene, bis (aminophenoxy) biphenyl sulfone, bis (aminophenoxy) biphenyl propane, bis (aminophenoxy) biphenyl hexafluoropropane, the diamino biphenyl fluorene, fluorene diamine and diamino diphenylmethane, tetramethyl substituted compound of diamino diphenylmethane, diethyl substituted compound of the diamino diphenylmethane, tetraethyl substituted compound of diamino diphenylmethane, dimethyl diethyl substituted compound or other aromatic diamino compound of diamino diphenylmethane can be listed. Those which have ether bond to other than especially imide bond are desirable.

[0041] In addition, especially it is desirable from viewpoint of compatibility control to use linkage of thermosetting resin and compatibility and block copolymer or graft copolymer which consists of immiscible linkage as polyimide which constituent [C] contains.

[0042] As for one of desirable concrete example, thermosetting resin of constituent [C] originally is block copolymer or graft copolymer which possesses linkage which consists of the siloxane skeleton which is a immiscibility. It can increase dimethylsiloxane skeleton, as representative siloxane linkage, but it is possible to contain the phenyl siloxane. Decreasing, to raise water resistance it is possible resin moisture absorption by fact that it possesses siloxane linkage.

[0043] When polyimide which constituent [C] contains originally linkage which is a thermosetting resin component and a immiscibility in constituent [C] it possesses, as blocked chain by comparison with case where it is a polyimide which consists of only the complete dissolution linkage of same molecular weight, resin viscosity increase due to addition is small. Therefore as for prepreg where decrease of workability is little, designates this resin as matrix resin there is an effect that tackiness and drape are superior. When another viewpoint is done, restriction of polyimide addition quantity in constituent [C] is loose, without impairing tackiness, it can introduce into large amount in resin system and profitable in resin toughness improvement.

[0044] Polyimide content in constituent [C] 5 to 35 weight % in constituent [C] all components is desirable. If it is less than this,

ければ靱性向上効果が小さく、またこれより多ければ作業性の低下が顕著である。より好ましくは8～25重量%である。

【0045】ここで構成要素[B]中のポリエーテルスルホンまたは構成要素[C]中のポリイミドは未硬化状態の熱硬化性樹脂成分に予め溶解しておいてもよいし、分散混合させているだけでもよい。また、部分的に溶解させ、部分的に分散させてもよい。この溶解と分散の比率を変化させることによって樹脂の粘度を調節でき、プリプレグとしたときのタック性、ドレープ性を好みの程度に調節することができる。分散させた熱可塑性樹脂もその大部分が成形過程において熱硬化性樹脂成分に溶解する。

【0046】構成要素[B]中のポリエーテルスルホンまたは構成要素[C]中のポリイミドの分子量は、熱可塑性樹脂成分を未硬化状態の熱硬化性樹脂成分に予め溶解させておく場合は、数平均分子量にして約2000～20000の範囲が好ましい。これより分子量が小さい場合、靱性向上効果が小さく、また、これより分子量が大きければ樹脂粘度の増加が著しく作業性の低下が顕著である。より好ましくは約2500～10000の範囲である。

【0047】構成要素[B]中にポリエーテルスルホンまたは構成要素[C]中のポリイミドがそれぞれ構成要素[B]または構成要素[C]と反応する官能基を有することは、硬化物の靱性を高め、熱硬化性樹脂本来の耐溶剤性を維持するため好ましい。好ましい官能基としてアミノ基または水酸基が挙げられる。特に、ポリエーテルスルホンが水酸基末端を有し、ポリイミドがアミノ基末端を有する場合が、強化プラスチックの靱性、耐熱性のバランスが最も良く好ましい。

【0048】構成要素[C]中にポリイミドが混合もしくは溶解されており、樹脂硬化中に熱硬化性樹脂を主成分とする相とポリイミドを主成分とする相にミクロ相分離することは強化プラスチックの靱性向上をもたらすため好ましい。特に硬化した後の相分離構造が、ポリイミドを主成分とする相と、熱硬化性樹脂を主成分とする相と分離したものであり、少なくともポリイミドを主成分とする相、好ましくは両方の相が3次元に連続しているミクロ相分離構造を有する樹脂硬化物となる場合が、高い靱性をもたらすため好ましい。連続相中に他相の分散相を含有するさらに複雑な相分離形態を有することもさらに好ましい。熱可塑性樹脂を主成分とする相が少なくとも部分的に連続相を形成したミクロ相分離構造を有する場合、その樹脂硬化物は、250 kg/mm<sup>2</sup>以上の曲げ弾性率を維持しつつ、少なくとも250 J/m<sup>2</sup>以上の破壊歪エネルギー解放率G<sub>IC</sub>を有する熱硬化性樹脂硬化物となり好ましい。

【0049】本発明に用いる組成物から得られる硬化樹脂の

toughness improved effect is small, if in addition it is more than this, decrease of workability remarkable. It is a more preferably 8 to 25 weight %.

[0045] It is possible to melt polyether sulfone in constituent [B] or polyimide in the constituent [C] in thermosetting resin component of unhardened state beforehand here and, it just is dispersed mixing it is good. In addition, partially melting, partially it is possible to disperse. Be able to adjust viscosity of resin, when making prepreg, the tackiness and drape can be adjusted in extent of taste theratio of this melting and dispersion by changing, major portion it melts also thermoplastic resin which it disperses in thermosetting resin component in the molding process.

[0046] As for polyether sulfone in constituent [B] or molecular weight of polyimide in constituent [C], case it melts in thermosetting resin component of unhardened state beforehand thermoplastic resin component, range of approximately 2000 to 20000 is desirable with as number-average molecular weight. When molecular weight is smaller than this, toughness improved effect is small and if in addition, molecular weight is larger than this, increase of resin viscosity to be considerable decrease of workability is remarkable. It is a range of more preferably approximately 2500 to 10000.

[0047] Possessing functional group where polyimide in polyether sulfone or constituent [C] can react with respective constituent [B] or constituent [C] in constituent [B] raises the toughness of cured product, in order to maintain thermosetting resin original solvent resistance, is desirable. You can list amino group or hydroxy group as desirable functional group. Especially, polyether sulfone has hydroxyl-terminated, when polyimide has amino group-terminated, the toughness of reinforced plastic, balance of heat resistance is most desirable well.

[0048] In constituent [C] polyimide to be mixed or melted, microphase separation to do, it is undesirable in phase which designates thermosetting resin as main component in the resin hardening and phase which designates polyimide as main component in order to bring toughness improvement of reinforced plastic. Especially after hardening, phase separated structure, is something which is separated with phase which designates polyimide as main component and phase which designates thermosetting resin as main component, in order when it becomes the cured resin which possesses microphase separated structure which at least phase and phase of the preferably both which designate polyimide as main component are continual in the three-dimensional, to bring high toughness it is desirable. Furthermore also furthermore it is desirable to possess complex phase separation form which contains dispersed phase of other phase in continuous phase. When it possesses microphase separated structure where phase which designates thermoplastic resin as main component at least formed partially continuous phase, cured resin, while maintaining the flexural modulus of 250 kg/mm<sup>2</sup> or greater, becomes thermosetting resin cured product which at least possesses the fracture strain energy dissipation ratio G<sub>IC</sub> of 250 J/m<sup>2</sup> or more and is desirable.

[0049] Fracture strain energy dissipation ratio G<sub>IC</sub> of cured resin wh



破壊歪エネルギー解放率  $G_{IC}$  は、ダブルトーション法（以下DT法）で測定される。DT法について詳しくはジャーナル・オブ・マテリアルズ・サイエンス（Journal of Materials Science）第20巻第77-84頁（1985）などに記載されている。 $G_{IC}$  は亀裂発生荷重  $P$ 、コンプライアンス  $C$  の亀裂進展距離  $a_f$  に対する傾き  $\Delta C / \Delta a_f$  および亀裂進展部のサンプル厚み  $t$  から次式によって計算される。

$$G_{IC} = P^2 (\Delta C / \Delta a_f) / 2t$$

ここで、コンプライアンス  $C$  は、亀裂発生時のクロスヘッド変位量  $\delta$  および亀裂発生荷重  $P$  によって  $C = \delta / P$  で定義される。

【0050】（構成要素【D】の説明）構成要素【D】は樹脂を素材とする微粒子である。また、構成要素【D】は構成要素【C】中に含有され存在する。

【0051】構成要素【D】が微粒子であることは次の利点を持つ。すなわち、微粒子であれば、構成要素【C】であるマトリックス樹脂と混合したときにマトリックス樹脂中に分散した状態で存在するため、マトリックス樹脂のもつ tackiness、ドレープ性がプリプレグ特性として反映され、取り扱い性に優れたプリプレグとなる。

【0052】構成要素【D】が、上記の構成要素【C】中に含有されて存在する場合、強化プラスチックの耐衝撃性がさらに高くなり、しかも意外なほど層間靱性  $G_{IC}$  はおよび交差積層板の板端剥離強度（EDS）向上効果が顕著である。高い耐熱性も維持され、層間剪断強度も損なわれない。

【0053】構成要素【D】の素材として特に適しているのは熱可塑性樹脂の微粒子である。微粒子として用いる熱可塑性樹脂としては、主鎖に、炭素炭素結合、アミド結合、イミド結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、尿素結合、チオエーテル結合、スルホン結合、イミダゾール結合、カルボニル結合から選ばれる結合を有する熱可塑性樹脂が代表的である。特に、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアラミド、ポリエーテルニトリル、ポリベンズイミダゾールは耐衝撃性に優れるので本発明に使用する微粒子の素材として適している。この中でも、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホンは、高靱性かつ耐熱性良好であるため本発明に好適である。ポリアミドの靱性は特に優れており好ましい。非晶質透明ナイロンに属するものは特に耐熱性をも兼ね備えている。

【0054】構成要素【D】として熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂との組合せによりセミIPN化したもしくはセミIPN

ich is acquired from composition which is used for this invention is measured with 'double torsion method' (Below DT method). Details are stated in Journal of Materials Science (0022-2461, JMTSAS) (Journal of Materials Science (0022-2461, JMTSAS)) Vol. 20 pp.77-84 (1985) etc concerning DT method.  $G_{IC}$  is calculated from sample thickness  $t$  of slope  $\Delta C / \Delta a_f$  and crack propagating part for the crack propagation distance  $a_f$  of cracking load  $P$  and compliance  $C$  by next formula.

$$G_{IC} = P^2 (\Delta C / \Delta a_f) / 2t$$

Here, compliance  $C$  is defined with  $C = \delta / P$  by crosshead displacement  $\delta$  and cracking load  $P$  at time of cracking.

【0050】（Explanation of constituent【D】）Constituent【D】is microparticle which designates resin as material. In addition, constituent【D】is contained in constituent【C】and exists.

【0051】Constituent【D】being microparticle has following benefit. If it is a namely, microparticle, when mixing with matrix resin which is a constituent【C】, because it exists with state which is dispersed in matrix resin, tackiness and drape which matrix resin has it is reflected as prepreg characteristic, it becomes prepreg which is superior in handling property.

【0052】Constituent【D】, being contained in above-mentioned constituent【C】, when it exists, impact resistance of reinforced plastic furthermore to become high, furthermore the unexpected extent interlayer toughness  $G_{IC}$  and edge delamination strength (EDS) improved effect of cross lamination sheet is remarkable. Also high heat resistance is maintained, either interlayer shear strength is not impaired.

【0053】Fact that especially it is suitable as material of constituent【D】is the microparticle of thermoplastic resin. In main chain, thermoplastic resin which possesses connection which is chosen from carbon-carbon bond, amide bond, imide bond, ester bond, ether bond, carbonate bond, the urethane bond, urea bond, thioether bond, sulfone bond, imidazole bond and carbonyl bond is the representative as microparticle as thermoplastic resin which it uses. Especially, because polyamide, polycarbonate, polyacetal, polyphenylene oxide, the polyphenylene sulfide, polyarylate, polyester, polyamideimide, polyimide, polyetherimide, the polysulfone, polyether sulfone, polyether ketone, poly ether ether ketone, poly aramid, polyether nitrile and the polybenzimidazole are superior in impact resistance, it is suitable as material of thermicroparticle which is used for this invention. Even among these, polyamide, polyamideimide, polyetherimide, polyether sulfone and the polysulfone, because high toughness and it is heat resistance satisfactory, in the this invention are friendship. toughness of polyamide especially is superior and is desirable. Those which belong to amorphous transparent nylon have held also especially heat resistance.

【0054】As constituent【D】to semi-IPN converted with combination with the thermoplastic resin and thermosetting resin or resin

化しうる樹脂微粒子も微粒子そのものが耐溶剤性に優れ、強化プラスチック全体の耐溶剤性を維持するため好ましい。ここでIPNとはインターペネトレーティングポリマーネットワーク (Interpenetrating Polymer Network) の略で、架橋高分子同士の相互侵入網目構造をいい、一方、セミIPNとは、架橋高分子と直鎖状高分子との相互侵入網目構造をいう。

【0055】このようなセミIPN化するための手段としては、①熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を加熱溶融させ均一に混合した後、冷却してブロック状にする方法、②熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を共通溶媒に溶解させ均一に混合した後、溶媒を揮発させて除去しブロック状にする方法、③熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を共通溶媒に溶解させ均一に混合した後、霧状に飛散させ乾燥させる、いわゆるスプレードライ法、④熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を共通溶媒に溶解させ均一に混合した後、両樹脂を溶解しない溶媒中に霧状に投入し沈殿させる、いわゆるスプレー再沈法、⑤熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂を共通溶媒に溶解させ、溶液を攪拌しながら該溶液に相溶しにくい分散媒を徐々に加えることにより、該溶液を分散媒中に粒子分散させ、溶媒を除去した後に微粒子として捕収する方法などがある。

【0056】熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とをセミIPN化したものを微粒子とすれば、その組成を選ぶことにより、粒子自体の靱性を保ちつつ耐溶剤性やマトリックス樹脂との接着性の良好な微粒子を得ることができる。但し、このセミIPN化は強化プラスチック成形中に達成されるものであってもさしつかえない。これを構成要素【D】としたプリプレグを成形して得た強化プラスチックは耐衝撃性、耐溶剤性および耐疲労性に優れるので好ましい。

【0057】セミIPN化樹脂微粒子における熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂との比率は、微粒子の耐溶剤性を優れたものとする一方、微粒子の靱性不足により強化プラスチックの耐衝撃特性が劣るのを防止する観点から、熱可塑性樹脂の重量分率が30～99%、さらには50～98%が好ましい。

【0058】セミIPN化樹脂微粒子においては熱硬化性樹脂の重量分率が意外にも2%程度の少量でも耐溶剤性の向上効果は大きく、また疲労特性も急激に向上する。

【0059】一方、用いる熱可塑性樹脂微粒子は熱硬化性樹脂とのセミIPN化によって靱性が低下すると考えられるため、強化プラスチックの耐衝撃性は熱可塑性樹脂微粒子そのものを用いた場合と比べて低下することが通常予想されるが、熱硬化性樹脂の重量分率の小さい範囲においては意外にも

microparticle which to semi-IPN it can convert themicroparticle itself in solvent resistance to be superior, in order to maintain the solvent resistance of reinforced plastic entirety, it is desirable. IPN with abbreviation of interpenetrating polymer network (interpenetrating polymer network), calls interpenetrating network structure of crosslinked polymer here, on one hand, semi-IPN is interpenetrating network structure of crosslinked polymer and straight chain polymer.

【0055】 To this kind of semi-IPN as means in order to convert, .circle-1.. heating and melting doing thermoplastic resin and thermosetting resin, after mixing to uniform, cooling, method which it makes block. .circle-2.. Melting thermoplastic resin and thermosetting resin in common solvent, after mixing to the uniform, volatilization doing solvent, method which it removes and makes the block. .circle-3.. Melting thermoplastic resin and thermosetting resin in common solvent, after mixing to the uniform, scatter making spray, it dries, so-called spray dry method. .circle-4.. Melting thermoplastic resin and thermosetting resin in common solvent, after mixing to the uniform, it throws to spray in solvent which does not melt the both resins precipitates, so-called spray reprecipitation method. .circle-5.. Melting thermoplastic resin and thermosetting resin in common solvent, while agitating the solution, particulate fraction scattering designating said solution as in dispersion medium by adding dispersion medium which it is difficult to mix to said solution gradually, after removing solvent, there is a method etc which it collects as the microparticle.

【0056】 Those which if thermoplastic resin and thermosetting resin to semi-IPN are converted are designated as fine particle, while maintaining toughness of particle itself, by choosing composition, it can acquire satisfactory fine particle of adhesiveness of solvent resistance and matrix resin. However, as for this semi-IPN conversion during reinforced plastic forming being something which is achieved, there is not an inconvenience. Because reinforced plastic which forming, acquires prepreg which designates this as constituent [D] is superior in impact resistance, solvent resistance and fatigue resistance it is desirable.

【0057】 As for ratio of thermoplastic resin and thermosetting resin in semi-IPN conversion resin microparticle, although solvent resistance of microparticle is designated as is superior from viewpoint which prevents fact that impact resistance of reinforced plastic is inferior with toughness insufficiency of microparticle, weight proportion of the thermoplastic resin 30 to 99%, furthermore 50 to 98% is desirable.

【0058】 Weight proportion of thermosetting resin as for improved effect of solvent resistance is large unexpectedly and with trace of 2% regarding semi-IPN conversion resin microparticle, in addition also fatigue characteristics improves suddenly.

【0059】 On one hand, as for thermoplastic resin microparticle which is used because it is thought, that toughness decreases with semi-IPN conversion of thermosetting resin usually as for impact resistance of reinforced plastic, it is expected that it decreases in comparison with case where thermoplastic resin microparticle itself

耐衝撃性は向上傾向にある。これは、セミIPN化によって微粒子とマトリックス樹脂である構成要素[C]との接着性が向上するためと考えられる。

【0060】構成要素[D]が、ポリアミドとエポキシ樹脂によりセミIPNを形成した、もしくはセミIPNを形成する微粒子である場合、最終目的物である強化プラスチックの種々の特性すなわち耐衝撃特性、耐溶剤性、疲労特性、耐熱性等のバランスに優れたものが得られる。

【0061】構成要素[D]として、熱硬化性樹脂微粒子を用いることもできる。この場合微粒子そのものの靱性は熱可塑性樹脂に比べて低下するが、構成要素[C]として靱性が十分高いものを組合せて用いる場合、構成要素[D]の微粒子の靱性が小さくなくても、[D]の存在によって積層層間部に高靱性な樹脂層が安定して形成されるため、強化プラスチックの耐衝撃性、層間靱性、板端剥離強度が大きく向上する。また、熱可塑性樹脂微粒子に比べて一般的に耐熱性が高く、強化プラスチックの耐熱性維持に寄与するといった利点も有する。かかる熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが好ましく用いられる。

【0062】構成要素[D]の量としては構成要素[B]、[C]、[D]の総和の樹脂に対して1重量%~30重量%の範囲が適している。1重量%未満では微粒子の効果がほとんど現れず、また30重量%をこえるとベース樹脂との混合が困難になるうえ、プリプレグのタック性、ドレープ性が大幅に低下してしまう。特に構成要素[B]の剛性を強化プラスチックの圧縮強度の発現に活かしたまま、破断伸びが大きく高靱性を有する構成要素[D]の微粒子で強化プラスチックの層間を高靱化するような場合は、むしろ3重量%~15重量%の少ない範囲のほうが好適である。

【0063】構成要素[C]が十分高靱性な樹脂である場合、例えば5%といった意外なほど少量の構成要素[D]の添加で高い耐衝撃性、層間靱性、板端剥離強度を得ることができる。構成要素[D]の使用量が少なければ、耐熱性や層間剪断強度の維持にとってより好ましい。弾性率の高い構成要素[D]を積層層間部に局在させた強化プラスチックは、硬化条件の変化によらず、卓越した耐衝撃性、層間靱性、板端剥離強度を与えることに寄与する。例えば、構成要素[D]として適切な弾性率を有するポリアミド樹脂を用いた特に好ましい態様においては、高い耐熱性、層間剪断強度を維持しつつ、層間靱性 $G_{IC}$ が $500\text{ J/m}^2$ 以上およびEDSが $65\text{ ksi}$ 以上といった驚くべき非繊維方向の特性を発現する。しかも、意外なことにこの卓越した耐衝撃性や層間靱性が、成形条件の変化によらず安定して発現する。ここで構成要素[D]は、積層層間部に $10\sim70\mu\text{m}$ の樹脂層を安定して形成させる役割をはたす。

is used, but as for impact resistance there is even unexpectedly an improvement tendency regarding range where weight proportion of thermosetting resin is small. This is thought for sake of adhesiveness of constituent [C] which is amiparticle and a matrix resin with semi-IPN conversion improves.

[0060] Constituent [D], formed semi-IPN with polyamide and epoxy resin, when or it is a microparticle which can form semi-IPN, those which are superior in the various characteristic namely impact resistance, solvent resistance, fatigue characteristics and heat resistance or other balance of the reinforced plastic which is a final object compound are acquired.

[0061] As constituent [D], it is possible also to use thermosetting resin microparticle. In this case toughness of microparticle itself decreases in comparison with thermoplastic resin, but as constituent [C] when it uses toughness combining the fully high ones, toughness of microparticle of constituent [D] improves largely, the high toughness resin layer stabilizing in laminate interlayer part with existence of the [D], because it is formed, impact resistance of reinforced plastic, interlayer toughness and the edge delamination strength largely. In addition, it possesses also benefit that heat resistance is high generally in comparison with thermoplastic resin. microparticle, contributes to heat resistance maintenance of reinforced plastic. As this thermosetting resin, it can use phenolic resin, epoxy resin, maleimide resin and the unsaturated polyester resin etc desirably.

[0062] As quantity of constituent [D] range of 1 wt% to 30 weight% is suitable vis-a-vis the resin of sum of constituent [B] and [C], [D]. Under 1 wt% effect of fine particle does not appear for most part, in addition when it exceeds 30 weight%, in addition to fact that mixture with base resin becomes difficult, tackiness of prepreg the drape decreases greatly. Especially stiffness of constituent [B] to high Utsubo converts interlayer of the reinforced plastic with fine particle of constituent [D] which way and elongation at break which are utilized to revelation of compressive strength of reinforced plastic possesses the high toughness largely it is kind of when, range where 3 wt% to 15 weight% is little rather is more ideal.

[0063] When constituent [C] fully high toughness it is a resin, high impact resistance, interlayer toughness and edge delamination strength can be acquired with addition of constituent [D] of unexpected extent trace such as for example 5%. If amount used of constituent [D] is little, it is more desirable for the maintenance of heat resistance and interlayer shear strength. constituent [D] where elastic modulus is high reinforced plastic which localization is done contributes to giving impact resistance, interlayer toughness and edge delamination strength which excel with change of hardening condition, in laminate interlayer part. While maintaining high heat resistance and interlayer shear strength especially regarding the desirable embodiment where polyamide resin which possesses appropriate elastic modulus as for example constituent [D] was used, interlayer toughness  $G_{IC}$   $500\text{ J/m}^2$  or more and EDS you called the 65 ksi or more, characteristic of nonfiber direction which should be surprised is revealed. Furthermore, unexpected especially this impact resistance and interlayer toughness

【0064】構成要素【D】は2種以上の素材が混合されていてもよい。曲げ弾性率 $150\text{ kg/cm}^2$ 以下の樹脂を素材とする微粒子と曲げ弾性率 $170\text{ kg/cm}^2$ 以上の樹脂を素材とする微粒子の組合せた場合、本発明の効果は特に顕著である。特に好ましくは曲げ弾性率 $130\text{ kg/cm}^2$ 以下の樹脂を素材とする微粒子と曲げ弾性率 $180\text{ kg/cm}^2$ 以上の樹脂を素材とする微粒子の組合せである。 $T_g 40^\circ\text{C}$ 以上の樹脂を構成要素【D】の素材として用いることは耐熱性の維持にとって好ましい。より好ましくは $T_g 140^\circ\text{C}$ 以上の樹脂の構成要素【D】の素材とするときである。ここで、構成要素【D】の素材となる樹脂の曲げ弾性率はASTM D790によって測定したものをいい、 $T_g$ は示差走査熱量計(DSC)を用い、昇温速度 $40^\circ\text{C/min}$ にて測定したものをいう。

【0065】強化プラスチックとなったとき、構成要素【D】は積層層間附近に局在化して存在することが高い耐衝撃性、層間靱性、さらには優れた板端剥離強度を与えるために重要であり、すでに述べた構成要素【C】に含有されて存在することが好ましい。より好ましくは、【C】からなる層のなかに構成要素【D】の全量の90%以上が局在化する場合である。複合材料中の構成要素【D】の分布状態は、断面写真から【D】に該当する面積を切り取り重量測定する方法、またはイメージアナライザーにより面積を定量する方法により評価する。構成要素【D】の存在によって構成要素【A】は相対的に層内部に高密度に存在し、層間附近は樹脂リッチな領域となる。一層の厚みを $t$ とすると、構成要素【D】の90%以上が層と層とが接する面から厚さ方向へ上下 $0.15t$ ずつ入った $0.3t$ の厚みをもつ領域に局在化した時、より顕著に本発明の効果が現れるのでさらに好ましい。

【0066】前記の条件をはずれ、層の内部深くに構成要素【D】が多量に存在する場合、強化プラスチックの耐衝撃性、層間靱性、EDSの向上効果は小さく、また、圧縮強度や耐熱性を損なうおそれがある。

【0067】構成要素【D】の形状は球状に限られるものではない。もちろん球状であってもよいが、樹脂塊を粉碎した微粉体や、スプレードライ法、再沈殿法で得られる微粒子のごとく形状さまざまな不定形状態で一向に差し支えない。その他、繊維を短く切断したミルドファイバー状でも、また針状、ウイスキー状でも差し支えない。特に、成形後の強化プラスチック中においては、成形前の形態から変化した粒子同士が幾分融着して連続化したものでも差し支えない。

which excel, stabilizing with change of molding condition, it reveals constituent [D], stabilizing resin layer of 10 to 70  $\mu\text{m}$  in laminate interlayer part, carries out role which it forms here.

[0064] Constituent [D] may be mixed material of 2 kinds or more. When microparticle which designates resin of flexural modulus  $150\text{ kg/cm}^2$  or less as material and microparticle which designates resin of flexural modulus  $170\text{ kg/cm}^2$  or greater as material combine, effect of this invention especially is remarkable. It is a combination of microparticle which designates resin of thermoplastic and flexural modulus  $180\text{ kg/cm}^2$  or greater which designate resin of particularly preferably flexural modulus  $130\text{ kg/cm}^2$  or less as the material as material. To use resin of  $T_g 40^\circ\text{C}$  or higher as material of constituent [D] it is undesirable for maintenance of heat resistance. When making material of constituent [D] of resin of more preferably  $T_g 140^\circ\text{C}$  or higher, is. Here, flexural modulus of resin which becomes material of constituent [D] has influence which was measured due to ASTM D790,  $T_g$  means that it measured with heating rate  $40^\circ\text{C/min}$  making use of differential scanning calorimeter (DSC).

[0065] When becoming reinforced plastic, constituent [D] localization on making near laminate interlayer, the impact resistance and interlayer toughness whose it is high to exist, furthermore is important in order to give edge delamination strength which is superior, being contained in constituent [C] which is already expressed, it is desirable to exist. When 90% or higher of total amount of constituent [D] localization it does in the layer which consists of more preferably and [C] is. distribution state of constituent [D] in composite material, it cuts off surface area which from the cross section photograph corresponds to [D] and it appraises with method which the quantification does surface area with method or image analyzer which weighing is done. constituent [A] in intralayer part exists relatively in high density with the existence of constituent [D], vicinity of interlayer becomes resin rich region. When more thickness is designated as  $t$ , when from the surface where 90% or higher of constituent [D] touches with layer and layer to the thickness direction localization making region which has thickness of  $0.3t$  which at a time  $0.15t$  enters to top and bottom, because effect of the invention appears remarkably, furthermore it is desirable.

[0066] Aforementioned condition it comes off, when in interior depth of layer constituent [D] exists in large amount, there is a possibility impact resistance of reinforced plastic, improved effect of interlayer toughness and EDS being small, in addition, impairing compressive strength and heat resistance.

[0067] Shape of constituent [D] is not something which is limited to spherical shape. Of course it is possible to be a spherical shape, but as though it is a microparticle which is acquired with fine powder and spray dry method and reprecipitation method which the resin lump milling are done it does not become inconvenient absolutely with shape various amorphous state. In addition, with milled fiber or in addition it does not become inconvenient with needle and whisker which cut off fibers shortly. Especially, it

【0068】微粒子の大きさは粒径で表現されるが、この場合の粒径とは遠心沈降速度法などで求められる体積平均粒径を意味する。構成要素【D】の大きさは、強化プラスチックとなった時、強化繊維の配列を著しく乱すほど大きくなければよい。粒径が100 $\mu$ mをこえる場合は強化繊維の配列を乱したり、積層して得られる強化プラスチックの層間を必要以上に厚くするため強化プラスチックとしたときの物性を低下させる欠点がある。より適切な層間厚みを形成するためには【D】の粒径は3~70 $\mu$ mの範囲がよい。

【0069】このような構成要素【C】および【D】を表面に局在化させたプリプレグの製造方法としては特開昭63-170428号公報などに示されているごとく、構成要素【B】をマトリックス樹脂とし、強化繊維に含浸させた一次プリプレグをまず作製し、次に構成要素【C】、【D】からなる残りのマトリックス樹脂フィルムを一次プリプレグの表面に貼りつける方法などを採用することができる。

【0070】

【実施例】以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。

【実施例1】以下の構成よりなる一方向プリプレグを製造した。プリプレグの製造は、まずあらかじめ下記のAとBからなる樹脂の重量分率21%のプリプレグを作製し、この両面にC樹脂を離型紙上に薄く塗布した樹脂フィルムを貼りつけることにより、樹脂の重量分率は35%のプリプレグとした。

A 強化繊維-炭素繊維 T800H (東レ(株)製)

B 熱硬化性樹脂組成物-以下の組成からなる樹脂

1 テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

(住友化学工業(株)製、ELM434)

.....60重量部

2 ビスフェノールA型エポキシ樹脂

(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート828)

.....20重量部

3 ビスフェノールF型エポキシ樹脂

(大日本インキ工業(株)製、エピクロン830)

changes from shape before forming in reinforced plastic after forming, and particle does not become inconvenient, the melt adhesion somewhat and being something which it continues converts.

[0068] Size of microparticle is expressed with particle diameter, but particle diameter in this case volume-average particle diameter which is sought with centrifugal sedimentation rate method etc is meant. As for size of constituent [D], when becoming reinforced plastic, extent which disturbs arrangement of reinforcing fiber considerably large it is good. When particle diameter exceeds 100  $\mu$ m, in order interlayer of reinforced plastic where it disturbs arrangement of reinforcing fiber, laminates and is acquired to make thick above necessity when making reinforced plastic, the property there is a deficiency which decreases. In order to form more appropriate interlayer thickness, particle diameter of [D] range of the 3 to 70  $\mu$ m is good.

[0069] As though it is shown in Japan Unexamined Patent Publication on Showa 63-170428 disclosure etc this kind of constituent [C] and [D] as manufacturing method of prepreg which localization is made surface, constituent [B] is designated as matrix resin, primary prepreg which is impregnated in reinforcing fiber can first be produced, method etc which sticks remaining matrix resin film which consists of constituent [C], [D] next to surface of primary prepreg can be adopted.

[0070]

[Working Example(s)] This invention is explained in detail below, with Working Example.

[Working Example 1] Unidirectional prepreg which consists of constitution below was produced. Production of prepreg first beforehand produced below-mentioned A and prepreg of weight proportion 21 % of resin which consists of the B, weight proportion of resin made prepreg of 35 % C resin by sticking resin film which was applied thin on mold release paper in this both sides.

A reinforcing fiber - carbon fiber T800H (Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) make)

B thermosetting resin composition - resin which consists of composition below.

1 tetra glycidyl diamino diphenylmethane

(Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make, ELM434) \*\*\*\*\* 60 parts by weight

2 bisphenol A type epoxy resin

(Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) Make, Epikote 828) \*\*\*\*\* 20 parts by weight

3 bisphenol F type epoxy resin

(Dainippon Ink & Chemicals Make, Epicrone 830) \*\*\*\*\* 20



..... 20重量部

4 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン

(住友化学工業(株)製、スミキュア S)

..... 45重量部

5 ポリエーテルスルホン

(三井東圧(株)製、5003P)

..... 14重量部

C 熱硬化性樹脂組成物—以下の組成からなる樹脂

1 テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

(住友化学工業(株)製、ELM434)

..... 30重量部

2 ビスフェノールA型エポキシ樹脂

(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート828)

..... 30重量部

3 ビスフェノールF型エポキシ樹脂

(大日本インキ工業(株)製、エピクロン830)

..... 40重量部

4 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン

(住友化学工業(株)製、スミキュア S)

..... 36重量部

5 ポリエーテルイミド

(ジーイープラスチックジャパン(株)製、ウルテム1000)

..... 20重量部

[0071] プリプレグ中の単位面積あたりの樹脂量は102 g/m<sup>2</sup>、単位面積あたりの炭素繊維量は190 g/m<sup>2</sup>であった。

[0072] つぎに、このプリプレグを24枚疑似等方構成((+45°/0°/-45°/90°)<sub>3s</sub>)で積層し、オートクレーブによる硬化成形を180°Cで2時間、6 kgf/cm<sup>2</sup>の圧力下で行った。この疑似等方硬化板を縦150 mm、横100 mmに切削して、中心に1500インチ・ポンド/インチの落錐衝撃を与えた後、キャノン/ホロニックス社製超音波探傷映像装置M400Bにて損傷面積を測定したところ1.71 inch<sup>2</sup>であった。ついでASTM D-695に従い圧縮試験を行った結果、41 ksiの残存圧縮強度を示した。

parts by weight

4 4,4'-di amino diphenylsulfone

(Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make, Sumicure S) \*\*\*\*\* 45 parts by weight

5 polyether sulfone

(Mitsui Toatsu Make, 5003P) \*\*\*\*\* 14 parts by weight

C thermosetting resin composition -. resin which consists of composition below.

1 tetra glycidyl diamino diphenylmethane

(Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make, ELM434) \*\*\*\*\* 30 parts by weight

2 bisphenol A type epoxy resin

(Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) (strain) Make, Epikote 828) \*\*\*\*\* 30 parts by weight

3 bisphenol F type epoxy resin

(Dainippon Ink & Chemicals Make, Epicrone 830) \*\*\*\*\* 40 parts by weight

4 4,4'-di amino diphenylsulfone

(Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make, Sumicure S) \*\*\*\*\* 36 parts by weight

5 polyetherimide

(GE Plastics Japan Ltd. make and Ultem 1000)

\*\*\*\*\* 20 parts by weight

[0071] As for resin quantity of per unit surface area in prepreg with 102 g/m<sup>2</sup>, as for the amount of carbon fiber of per unit surface area it was a 190 g/m<sup>2</sup>.

[0072] Next, this prepreg 24 was laminated with pseudoisotropic configuration ((+45°/0 degree/-45°/90°)<sub>3s</sub>), hardening formation with autoclave with 180°C was done under pressure of the 2 hours and 6 kgf/cm<sup>2</sup>. Vertical 150 mm, machining doing this pseudoisotropic cured sheet in side 100 mm, after giving falling weight impact of 1500 inch \* pound / inch to center, when it measured the damage surface area with Canon / Holronics supplied ultrasonic flaw inspection image equipment M400B it was a 1.7 inch<sup>2</sup>. Next result of doing compression tester in accordance with ASTM D-695 showed the residual compressive strength of 41 ksi.



[0073] また、プリプレグを一方に20層積層したものについて強化プラスチックの層間靱性を測定したところ引き剥がしモードの靱性 $G_{IC}$ が $420 \text{ J/m}^2$  (ダブルカンチレバービーム法)であった。

[0074]  $(\pm 25/\pm 25/90)_S$ の構成で10層に積層し、成形した硬化板を用いて引張り試験を行い、最初に板端剥離が生じる強度すなわちEDSを求めたところ $47.1 \text{ ksi}$ であった。

[0075] プリプレグを一方に24層積層し硬化板を成形した。縦(繊維方向)80mm、幅(繊維直角方向)12.7mmに切出し、表から中央および裏から中央へ厚み方向に2箇所切込みを入れた(図1)。2つの切込みの間隔は6.3mm、切込み深さは試験片厚みを $h$ とすると $h/2+0.25 \text{ mm}$ である。この試験片から圧縮層間剪断強度(CILS)を求めたところ、 $12.9 \text{ ksi}$ であった。

[0076] プリプレグを一方に6層積層し成形した硬化板を用い、2週間温水( $72^\circ\text{C}$ )中で吸水後の $82^\circ\text{C}$ での圧縮強度をSACMASRS1-88に従い求めたところ、 $194 \text{ ksi}$ であった。

[0077] 上記圧縮試験に用いたと同様の6層の硬化板を幅10mm、長さ30mmに切り取り $70^\circ\text{C}$ にて作動油(モンサントインダストリアルケミカル社、ローデンシティアビエーションハイドロリックテストフルイド)に2週間浸せきしたところ、重量増加率は0.4%にとどまった。

[0078] [実施例2] 以下の構成よりなる一方方向プリプレグを製造した。プリプレグの製造は、まずあらかじめ下記のAとBからなる樹脂の重量分率21%のプリプレグを作製し、この両面にCとDのブレンド樹脂を離型紙上に薄く塗布した樹脂フィルムを貼りつけることにより、樹脂の重量分率は35%のプリプレグとした。

A 強化繊維-炭素繊維T800H(東レ(株)製)

B 熱硬化性樹脂組成物-以下の組成からなる樹脂

1 テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

(住友化学工業(株)製、ELM434)

.....60重量部

2 ビスフェノールA型エポキシ樹脂

(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート828)

.....20重量部

3 ビスフェノールF型エポキシ樹脂

(大日本インキ工業(株)製、エピクロン830)

[0073] In addition, when interlayer toughness of reinforced plastic was measured prepreg 20layer concerning those which are laminated in one direction, toughness  $G_{IC}$  of the peeling mode was  $420 \text{ J/m}^2$  (double cantilever beam method).

[0074]  $(+/-25/+/-25/90)$  With constitution of S it laminates in 10 layers, it does the tensile test making use of cured sheet which formed, when intensity namely the EDS which edge delamination occurs first was sought, it was a  $47.1 \text{ ksi}$ .

[0075] 24 layers it laminated prepreg in one direction, cured sheet formed. Vertical (fiber direction) 80 mm, cutting in width (fiber right angle direction) 12.7 mm, from center from the center and reverse side you inserted 2 site cut in thickness direction to the center, (Figure 1). As for spacing of 2 cut as for 6.3 mm and cut depth when the test piece thickness is designated as  $h$ , it is a  $h/2+0.25 \text{ mm}$ . When compressive interlayer shear strength (CILS) was sought from this test piece, it was a  $12.9 \text{ ksi}$ .

[0076] Making use of hardened sheet which 6 layers laminated prepreg in the one direction and formed, in 2 weeks warm water ( $72^\circ\text{C}$ ) with  $82^\circ\text{C}$  after absorbing water when its sought compressive strength in accordance with SACMASRS1-88, it was a  $194 \text{ ksi}$ .

[0077] Cured sheet of 6 layers which is similar to those which are used for the above-mentioned compression tester was cut off in width 10 mm and length 30 mm and when with  $70^\circ\text{C}$  2 weeks immersion it makes hydraulic oil (Monsanto industrial chemical corporation, low density aviation hydraulic test fluid), weight increase was restricted to 0.4%.

[0078] [Working Example 2] Unidirectional prepreg which consists of constitution below was produced. Production of prepreg first beforehand produced prepreg of the weight proportion 21% of resin which consists of below-mentioned A and B, the weight proportion of resin made prepreg of 35% blend resin of C and D by sticking resin film which was applied thin on the mold release paper in this both sides.

A reinforcing fiber-carbon fiber T800H (Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) make)

B thermosetting resin composition-. resin which consists of composition below.

1 tetra glycidyl diamino diphenylmethane

(Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make, ELM43

4) \*\*\*\*\*60 parts by weight

2 bisphenol A type epoxy resin

(Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) Make, Epikote 82

8) \*\*\*\*\*20 parts by weight

3 bisphenol F type epoxy resin

(Dainippon Ink & Chemicals Make, Epicrone 830) \*\*\*\*\*20 p

..... 20 重量部

4 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン

(住友化学工業(株)製、スミキュア S)

..... 43 重量部

5 ポリエーテルスルホン

(三井東圧(株)製、5003P)

..... 14 重量部

C 熱硬化性樹脂組成物—以下の組成からなる樹脂

1 テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン

(住友化学工業(株)製、ELM434)

..... 40 重量部

2 ビスフェノールA型エポキシ樹脂

(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート828)

..... 30 重量部

3 ビスフェノールF型エポキシ樹脂

(大日本インキ工業(株)製、エピクロン830)

..... 30 重量部

4 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン

(住友化学工業(株)製、スミキュア S)

..... 43 重量部

5 ポリエーテルイミド

(ジーイープラスチックジャパン(株)製、ウルテム

1000)

..... 18 重量部

D 樹脂微粒子

1 ナイロン12微粒子

(東レ(株)製、SP-500)

..... 12 重量部

2 非晶質透明ナイロン

(三菱化成(株)製グリルアミドTR-55)

を凍結粉砕して得た平均粒径23μmの微粒子

..... 12 重量部

[0079] プリブレグ中の単位面積あたりの樹脂量は102g/m<sup>2</sup>、単位面積あたりの炭素繊維量は190g/m<sup>2</sup>

parts by weight

4 4,4'-di amino diphenylsulfone

(Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make, Sumicure S) \*\*\*\*\* 43 parts by weight

5 polyether sulfone

(Mitsui Toatsu Make, 5003P) \*\*\*\*\* 14 parts by weight

C thermosetting resin composition - resin which consists of composition below.

1 tetra glycidyl diamino diphenylmethane

(Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make, ELM434) \*\*\*\*\* 40 parts by weight

2 bisphenol A type epoxy resin

(Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) Make, Epikote 828) \*\*\*\*\* 30 parts by weight

3 bisphenol F type epoxy resin

(Dainippon Ink & Chemicals Make, Epicrone 830) \*\*\*\*\* 30 parts by weight

4 4,4'-di amino diphenylsulfone

(Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make, Sumicure S) \*\*\*\*\* 43 parts by weight

5 polyetherimide

(GE Plastics Japan Ltd. make and Ultem 1000)

\*\*\*\*\* 18 parts by weight

D resin microparticle

1 nylon 12 microparticle

(Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) Make, SP-500) \*\*\*\*\* 12 parts by weight

2 amorphous transparent nylon

(Mitsubishi Kasei Make Grilamid TR-55)

Freezing milling doing microparticle of average particle diameter 23 μm which it acquires. \*\*\*\*\* 12 parts by weight

[0079] As for resin quantity of per unit surface area in prepreg with 102 g/m<sup>2</sup>, as for the amount of carbon fiber of per unit surface area it

であった。

【0080】つぎに、このプリプレグを24枚疑似等方構成( $+45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ$ )<sub>3s</sub>で積層し、オートクレーブによる成形を180℃で2時間、6 kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で行った。成形品の断面を研磨し、光学顕微鏡で断面観察を行った。2種の微粒子は、層間領域でマトリックス樹脂と分離して存在していた。

【0081】この疑似等方硬化板を縦150 mm、横100 mmに切削して、中心に1500インチ・ポンド/インチの落錘衝撃を与えた後、キャノン/ホロニクス社製超音波探傷映像装置M400Bにて損傷面積を測定したところ0.91 inch<sup>2</sup>であった。ついでASTM D-695に従い圧縮試験を行った結果、51 ksiの残存圧縮強度を示した。

【0082】また、プリプレグを一方に20層積層したものについて強化プラスチックの層間靱性を測定したところ引き剥がしモードの靱性G<sub>IC</sub>が600 J/m<sup>2</sup>(ダブルカンチレバービーム法)であった。

【0083】( $\pm 25^\circ/\pm 25^\circ/90^\circ$ )<sub>s</sub>の構成で10層に積層し、成形した硬化板を用いて引張り試験を行い、最初に板端剥離が生じる強度すなわちEDSを求めたところ65.5 ksiであった。

【0084】プリプレグを一方に24層積層し成形した硬化板を用い、実施例1同様の試験片から圧縮層間剪断強度(CILS)を求めたところ、11.4 ksiであった。

【0085】プリプレグを一方に6層積層し成形した硬化板を用い、2週間温水(72℃)中で吸水後の82℃での圧縮強度をSACMA SRS1-88に従い求めたところ、191 ksiであった。

【0086】上記圧縮試験に用いたと同様の6層の硬化板を幅10 mm、長さ30 mmに切り取り70℃にて作動油(モンサントインダストリアルケミカル社、ローデンシティアビエーションハイドロリックテストフルイド)に2週間浸せきしたところ、重量増加率は0.5%にとどまった。

#### 【0087】【実施例3】

A部 反応性ポリイミドオリゴマの合成：窒素導入口および温度計、攪拌器および脱水トラップを装着した3000 ml容のセパラブルフラスコに窒素置換のもとで218 g (0.75 mol)の1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB)、33 g (0.094 mol)の9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(FDA)、122 g (0.094 mol)のNH<sub>2</sub>当量650のアミノ末端ジメチルシロキサン(東レシリコン社市販 BY-16-853)を2000 mlのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に攪拌溶解した。そこへ固体状のビスフェニルテトラカル

was a 190 g/m<sup>2</sup>.

[0080] Next, this prepreg 24 was laminated with pseudoisotropic configuration( $+45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ$  degree)<sub>3s</sub>, formation with autoclave with 180 °C was done under pressure of 2 hours and 6 kgf/cm<sup>2</sup>. cross section of molded article was ground, cross section observation was done with optical microscope. microparticle of 2 kinds existed, separating with matrix resin with the interlayer region.

[0081] Vertical 150 mm, machining designating this pseudoisotropic cured sheet as side 100 mm, after giving falling weight impact of 1500 inch \* pound / inch to center, when it measured damage surface area with Canon / Holonics supplied ultrasonic flaw inspection image equipment M400B, it was a 0.9 inch<sup>2</sup>. Next result of doing compression tester in accordance with ASTM D-695 showed the residual compressive strength of 51 ksi.

[0082] In addition, when interlayer toughness of reinforced plastic was measured prepreg 20 layer concerning those which are laminated in one direction, toughness G<sub>IC</sub> of the peeling mode was 600 J/m<sup>2</sup> (double cantilever beam method).

[0083] ( $\pm 25^\circ/\pm 25^\circ/90^\circ$ ) With constitution of s it laminates in 10 layers, it does the tensile test making use of cured sheet which formed, when intensity namely the EDS which edge delamination occurs first was sought it was a 65.5 ksi.

[0084] When compressive interlayer shear strength (CILS) was sought from Working Example 1 similar test piece making use of the cured sheet which 24 layers laminated prepreg in one direction and formed, it was a 11.4 ksi.

[0085] Making use of hardened sheet which 6 layers laminated prepreg in the one direction and formed, in 2 weeks warm water (72 °C) with 82 °C after absorbing water when it sought compressive strength in accordance with SACMA SRS1-88, it was a 191 ksi.

[0086] Cured sheet of 6 layers which is similar to those which are used for the above-mentioned compression tester was cut off in width 10 mm and length 30 mm, when with 70 °C 2 weeks immersion it makes hydraulic oil (Monsanto industrial chemical corporation, low density aviation hydraulic test fluid), weight increase was restricted to 0.5 %.

#### [0087] [Working Example 3]

A part reactivity polyimide oligomer synthesis: In separable flask of 3000 ml capacity which mounts nitrogen inlet and thermometer, the agitator and water removal trap 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene (APB) of 218g(0.75 mol), 9,9'-bis(4-amino phenyl) fluorene (FDA) of the 33g(0.094 mol), amino end dimethylsiloxane (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DN 69-066-9486) marketing BY-16-853) of NH<sub>2</sub> equivalent 650 of 122g(0.094 mol) it agitated melted in the N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) of 2000 ml in origin of nitrogen substitution. To there biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride of solid state it added 250g(0.85 mol) little by little,

ボン酸二無水物を250 g (0.85 mol) を少しずつ加え、室温で3時間攪拌した後、120°Cに昇温し2時間攪拌した。フラスコを室温に戻しトリエチルアミン50 mlとトルエン50 mlを加えた後、再び昇温し160°Cで共沸脱水すると約30 mlの水が得られた。この反応混合物を冷却した後、倍量のNMPで希釈し、ゆっくりと20 lのアセトン中に注ぎアミン末端シロキサンポリイミドオリゴマを固体生成物として沈殿させた。

[0088] そして、その沈殿物を200°Cで真空乾燥した。このオリゴマの数平均分子量 ( $M_n$ ) をジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定すると、ポリエチレングリコール (PEG) 換算で4900であった。またガラス転移点は示差熱分析計 (DSC) によると189°Cであった。また、シロキサン骨格の導入およびアミン末端であることはNMRスペクトルおよびIRスペクトルから確認できた。

[0089] B部 構成要素Bの樹脂調製および樹脂物性測定: ピーカーに上記A部のシロキサンポリイミドオリゴマを20部およびフェノールノボラック型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ (株) 製、エピコート154) 40部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ (株) 製、エピコート825) 30部、ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (大日本インキ工業 (株) 製、エピクロン830) 30部をはかりとった。それを120°Cで2時間加熱することによりオリゴマをエポキシ樹脂に溶解した。次いで、4, 4' ジアミノジフェニルスルホン (住友化学工業 (株) 製、スミキュア S) を34部加え、140°Cで10分間混合し溶解させた。

[0090] その容器に真空ポンプを接続し真空脱泡した後、内容物をあらかじめ120°Cに予熱しておいた離型処理を施したモールド (空所の寸法は120×120×3 mm) に注ぎ込んだ。オープン中で130°C 2時間+180°C 2時間硬化反応させて3 mm厚の樹脂硬化板を調製した。

[0091] 得られた硬化樹脂の  $T_g$  は200°Cであった。ここから前記のサンプルを切り出し、破壊歪エネルギー解放率  $G_{IC}$  を測定したところ400 J/m<sup>2</sup>であり、曲げ弾性率は350 kg/mm<sup>2</sup>であった。

[0092] 硬化樹脂の研磨面をオスミウム酸染色し走査型電子顕微鏡で反射電子像を観察すると、基本的には2つの相がともに連続相を形成するミクロ相分離構造がみられた。さらに同じ視野をX線マイクロアナライザーによって元素分析したところ、写真で黒くみえるハイコントラスト相にシリコン元素が濃く分布していることがわかった。

[0093] C部 プリブレグおよび強化プラスチックの調製と物性測定: 以下の構成よりなる一方向プリブレグを製造した。プリブレグの製造は、まずあらかじめ下記のAとBからなる樹脂の重量分率21%のプリブレグを作製し、この両

with room temperature 3 hours after agitating, temperature rise it made 120 °C and 2 hours agitated. When again you reset flask to room temperature and after adding triethylamine 50 ml and toluene 50 ml, temperature rise you do and azeotropic boiling it dehydrates with the 160 °C, water of approximately 30 ml acquired. After cooling this reaction mixture, it diluted with NMP of time quantity, poured in acetone of 20 l slowly and it precipitated amine end siloxane polyimide oligomer as solid product.

[0088] And, precipitate vacuum drying was done with 200 °C. When number average molecular weight ( $M_n$ ) of this oligomer is measured with gel permeation chromatography (GPC) making use of the dimethylformamide (DMF) solvent, it was a 4900 with polyethylene glycol (PEG) conversion. In addition glass transition temperature according to differential thermal analyzer (DSC) was 189 °C. In addition, you could verify that it is an introduction and a amine end of siloxane skeleton from nmr spectrum and IR spectrum.

[0089] B part resin purification and resin physical measurement of constituent B. : In beaker siloxane polyimide oligomer of above-mentioned A part 20 part and the phenol novolac type epoxy resin (Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) make and Epikote 154) 40 part, bisphenol A type epoxy resin (Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) make and Epikote 825) 30 part, you measured bisphenol F type epoxy resin (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make and Epicrone 830) 30 part and took. oligomer was melted in epoxy resin that by 2 hours heating with the 120 °C. Next, 34 part it added 4, 4' diamino diphenylsulfone (Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) make and Sumicure S), 10 min mixed with 140 °C and melted.

[0090] You connected vacuum pump to container and vacuum defoaming after doing, you poured into mold (As for dimension of hollow place 120x120x3 mm) which administers stripping which preheats the contents beforehand in 120 °C. 130 °C 2 hours + 180 °C 2 hours curing reaction doing in oven, it manufactured resin hardening sheet of 3 mm thickness.

[0091]  $T_g$  of cured resin which it acquires was 200 °C. Aforementioned sample was cut from here, when fracture strain energy dissipation ratio  $G_{IC}$  was measured it was a 400 J/m<sup>2</sup>, flexural modulus was 350 kg/mm<sup>2</sup>.

[0092] When polished surface of cured resin is dyed osmic acid and reflected electron image is observed with scanning electron microscope, you could see microphase separated structure where 2 phase together forms continuous phase in basic. Furthermore when same field of view elemental analysis is done with X-ray microanalyzer, the black it understood with photograph that silicon element has been distributed to high contrast phase which is visible densely.

[0093] C part Manufacturing and physical measurement of prepreg and reinforced plastic.: unidirectional prepreg which consists of constitution below was produced. Production of prepreg first beforehand produced below-mentioned A and prepreg of weight

面にC、DとBのブレンド樹脂を離型紙上に薄く塗布した樹脂フィルムを貼りつけることにより樹脂の重量分率36%程度のプリプレグとした。

A 強化繊維-炭素繊維 T800H (東レ (株) 製)

B 熱硬化性樹脂組成物-以下の組成からなる樹脂

1 トリグリシジルパラアミノフェノール

(油化シェルエポキシ (株) 製、) エピコート YX-

4

..... 40 重量部

2 ビスフェノール A 型エポキシ樹脂

(油化シェルエポキシ (株) 製、エピコート 828)

..... 20 重量部

3 ビスフェノール F 型エポキシ樹脂

(大日本インキ工業 (株) 製、エピクロン 830)

..... 40 重量部

4 4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン

(住友化学工業 (株) 製、スミキュア S)

..... 42 重量部

5 ポリエーテルスルホン

(三井東圧 (株) 製、5003P)

..... 10 重量部

C 熱硬化性樹脂組成物-以下の組成からなる樹脂

1 フェノールノボラック型エポキシ樹脂

(油化シェルエポキシ (株) 製、エピコート 154)

..... 40 重量部

2 ビスフェノール A 型エポキシ樹脂

(油化シェルエポキシ (株) 製、エピコート 825)

..... 30 重量部

3 ビスフェノール F 型エポキシ樹脂

(大日本インキ工業 (株) 製、エピクロン 830)

..... 30 重量部

4 4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン

proportion 21 % of resin which consists of the B made prepreg of weight proportion 36 % of resin blend resin of the C, D and B by sticking resin film which was applied thin on mold release paper in this both sides.

A reinforcing fiber-carbon fiber T800H (Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) make)

B thermosetting resin composition-. resin which consists of composition below.

1 triglycidyl para amino phenol

(Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) Make) Epikote YX-

4

\*\*\*\* 40 parts by weight

2 bisphenol A type epoxy resin

(Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) Make, Epikote 828)

\*\*\*\* 20 parts by weight

3 bisphenol F type epoxy resin

(Dainippon Ink & Chemicals Make, Epicrone 830) \*\*\*\* 40 parts by weight

4 4, 4'-di amino diphenylsulfone

(Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make, Sumicure S) \*\*\*\* 42 parts by weight

5 polyether sulfone

(Mitsui Toatsu Make, 5003P)

\*\*\*\* 10 parts by weight

t

C thermosetting resin composition-. resin which consists of composition below.

1 phenol novolac type epoxy resin

(Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) Make, Epikote 154) \*\*\*\* 40 parts by weight

2 bisphenol A type epoxy resin

(Yuka Shell Epoxy K.K. (DN 69-068-8882) Make, Epikote 825) \*\*\*\* 30 parts by weight

3 bisphenol F type epoxy resin

(Dainippon Ink & Chemicals Make, Epicrone 830) \*\*\*\* 30 parts by weight

4 4, 4'-di amino diphenylsulfone

(住友化学工業(株)製、スミキュア S)

..... 34重量部

5 A部記載のシロキサンポリイミドオリゴマ

..... 20重量部

D ナイロン6微粒子

(東レ(株)製、SP-1000)

..... 10重量部

ポリアミドイミド

(アモコ社製トロン4000T)

を凍結粉碎して得た平均粒径  $23\mu\text{m}$  の微粒子

..... 7重量部

[0094] プリプレグ中の樹脂の重量分率は36.4%であった。単位面積あたりの樹脂量は  $110\text{g}/\text{m}^2$ 、単位面積あたりの炭素繊維量は  $192\text{g}/\text{m}^2$  であった。

[0095] つぎに、このプリプレグを24枚疑似等方構成( $+45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ$ )<sub>3s</sub>)で積層し、通常のオートクレーブによる成形を  $180^\circ\text{C}$  で2時間、 $6\text{kgf}/\text{cm}^2$  の圧力下で行った。成形品の断面を研磨し、光学顕微鏡で断面観察を行った。2種の微粒子は、層間領域でマトリックス樹脂と分離して存在していた。

[0096] この疑似等方硬化板を縦150mm、横100mmに切削して、中心に1500インチ・ポンド/インチの落錘衝撃を与えた後、キャノン/ホロニクス社製超音波探傷映像装置M400Bにて損傷面積を測定したところ1.1inch<sup>2</sup>であった。ついでASTM D-695に従い圧縮試験を行った結果、52ksiの残存圧縮強度(CAI)を示した。硬化条件を変化させた場合のCAIを表1に示した。硬化条件依存性が小さかった。

[0097] また、プリプレグを一方方向に20層積層したものについて強化プラスチックの層間靱性を測定したところ引き剥がしモードの靱性  $G_{IC}$  が  $620\text{J}/\text{m}^2$  (ダブルカンチレバービーム法) であった。

[0098]  $(\pm 25/\pm 25/90)_S$  の構成で10層に積層し、成形した硬化板を用いて引張り試験を行い、最初に板端剥離が生じる強度すなわちEDSを求めたところ71.0ksiであった。

[0099] プリプレグを一方方向に24層積層し成形した硬化板を用い、実施例1同様の試験片から圧縮層間剪断強度(CILS)を求めたところ、11.6ksiであった。

(Sumitomo Chemical Co. Ltd. (DN 69-053-5307) Make, Sumicure S) \*\*\*\*\* 34 parts by weight

5. siloxane polyimide oligomer which is stated in A part.

\*\*\*\*\* 20 parts by weight

D nylon 6 microparticle

(Toray Industries Inc. (DN 69-053-5422) Make, SP-1000)

\*\*\*\*\* 10 parts by weight

Polyamideimide

(Amoco supplied Torlon 4000T)

Freezing milling doing microparticle of average particle diameter  $23\mu\text{m}$  which it acquires. \*\*\*\*\* 7 parts by weight

[0094] Weight proportion of resin in prepreg was 36.4%. As for resin quantity of per unit surface area as for amount of carbon fiber of  $110\text{g}/\text{m}^2$  and the per unit surface area it was a  $192\text{g}/\text{m}^2$ .

[0095] Next, this prepreg 24 was laminated with pseudoisotropic configuration ( $+45^\circ/0^\circ/-45^\circ/90^\circ$ )<sub>3s</sub>), formation with conventional autoclave with  $180^\circ\text{C}$  was done under pressure of 2 hours and  $6\text{kgf}/\text{cm}^2$ . cross section of molded article was ground, cross section observation was done with optical microscope. microparticle of 2 kinds existed, separating with matrix resin with the interlayer region.

[0096] Vertical 150 mm, machining designating this pseudoisotropic cured sheet as side 100 mm, after giving falling weight impact of 1500 inch \* pound / inch to center, when it measured damage surface area with Canon / Holonics supplied ultrasonic flaw inspection image equipment M400B, it was a 1.1 inch<sup>2</sup>. Next result of doing compression tester in accordance with ASTM D-695 showed the residual compressive strength (CAI) of 52 ksi. hardening condition CAI when it changes was shown in Table 1. hardening condition dependency was small.

[0097] In addition, when interlayer toughness of reinforced plastic was measured prepreg 20 layer concerning those which are laminated in one direction, toughness  $G_{IC}$  of the peeling mode was  $620\text{J}/\text{m}^2$  (double cantilever beam method).

[0098]  $(+/-25/+/-25/90)$  With constitution of S it laminates in 10 layers, it does the tensile test making use of cured sheet which formed, when intensity namely the EDS which edge delamination occurs first was sought, it was a 71.0 ksi.

[0099] When compressive interlayer shear strength (CILS) was sought from Working Example 1 similar test piece making use of the cured sheet which 24 layers laminated prepreg in one direction and formed, it was a 11.6 ksi.



【0100】プリプレグを一方方向に6層積層し成形した硬化板を用い、2週間温水(72℃)中で吸水後の82℃での圧縮強度をSACMA SRS1-88に従い求めたところ、190ksiであった。

【0101】上記圧縮試験に用いたと同様の6層の硬化板を幅10mm、長さ30mmに切り取り70℃にて作動油(モンサントインダストリアルケミカル社、ローデンシティアピエーションハイドロリックテストフルイド)に2週間浸せきしたところ、重量増加率は0.5%にとどまった。

【0102】

【表1】

[0100] Making use of hardened sheet which 6 layers laminated prepreg in the one direction and formed, in 2 weeks warm water (72 °C) with 82 °C after absorbing water when its sought compressive strength in accordance with SACMAS RS1-88, it was a 190 ksi.

[0101] Cured sheet of 6 layers which is similar to those which are used for the above-mentioned compression tester was cut off in width 10 mm and length 30 mm and when with 70 °C 2 weeks immersion it makes hydraulic oil (Monsanto industrial chemical corporation, low density aviation hydraulic test fluid), weight increase was restricted to 0.5 %.

[0102]

[Table 1]

表1 実施例3の強化プラスチックにおけるCAIの硬化条件依存性

サンプル No.	硬化温度 (°C)	昇温速度 (°C/min.)	CAI (ksi)
A	180	0.28	52.6
B	180	1.5	52.0
C	180	2.8	51.2
D	174	1.5	52.6
E	192	1.5	50.9
F	207	1.5	50.8

【0103】【比較例1】構成要素Cを除き、構成要素Bのみをマトリックス樹脂として重量分率35%のプリプレグ部を作製した他は実施例1と同様の手順を繰り返した。

【0104】つぎに、このプリプレグを24枚疑似等方構成((+45°/0°/-45°/90°)<sub>3s</sub>)で積層硬化し成形品を作成した。

【0105】この疑似等方硬化板の中心に1500インチ・ポンド/インチの落錘衝撃を与えた後、損傷面積を測定したところ3.7inch<sup>2</sup>であった。ついで圧縮試験を行った結果、26ksiという低い残存圧縮強度を示した。

【0106】プリプレグを一方方向に20層積層したものの引き剥がしモードの靱性G<sub>IC</sub>が210J/m<sup>2</sup>(ダブルカンチレバービーム法)であり、実施例と比較して大幅に劣っていた。

[0103] [Comparative Example 1] Besides prepreg part of weight proportion 35 % is produced excluding constituent C, with only constituent B as matrix resin protocol which is similar to Working Example 1 was repeated.

[0104] Next, this prepreg 24 laminating and curing was done with pseudoisotropic configuration ((+45°/0 degree/-45°/90°)<sub>3s</sub>) and the molded article was drawn up.

[0105] After giving falling weight impact of 1500 inch \* pound / inch to center of this pseudoisotropic cured sheet, when the damage surface area was measured it was a 3.7 inch<sup>2</sup>. Next, as for result of doing compression tester, you call 26 ksi, the low residual compressive strength was shown.

[0106] Prepreg 20 layer toughness G<sub>IC</sub> of peeling mode which is laminated was 210 J/m<sup>2</sup> (double cantilever beam method) in one direction, greatly it was inferior by comparison with Working Example.

【0107】(±25/±25/90)<sub>S</sub>の構成で10層に積層し、成形した硬化板を用いて引張り試験を行い、EDSを求めたところ31.2ksiであり、実施例と比較して大幅に劣っていた。

【0108】プリプレグを一方に24層積層し成形した硬化板を用い、CILSを求めたところ、11.6ksiであった。

【0109】また、プリプレグを一方に6層積層し成形した硬化板を用い、2週間温水(72℃)中で吸水後の82℃での圧縮強度を求めたところ、190ksiであった。

【0110】[比較例2] 構成要素Bを除き、構成要素Cのみをマトリックス樹脂として樹脂の重量分率35%のプリプレグ部を作製した他は実施例1と同様の手順を繰り返した。

【0111】このプリプレグのドレープ性は実施例1のプリプレグと比較し、大幅に劣っていた。つぎに、このプリプレグを24枚疑似等方構成(+45°/0°/-45°/90°)<sub>3S</sub>で積層、硬化し成形品を作成した。

【0112】この疑似等方硬化板の中心に1500インチ・ポンド/インチの落錘衝撃を与えた後、損傷面積を測定したところ1.7inch<sup>2</sup>であった。ついで圧縮試験を行った結果、40ksiの残存圧縮強度であった。

【0113】プリプレグを一方に20層積層したものの引き剥がしモードの靱性G<sub>IC</sub>が380J/m<sup>2</sup>(ダブルカンチレバービーム法)であった。

【0114】(±25/±25/90)<sub>S</sub>の構成で10層に積層し、成形した硬化板を用いて引張り試験を行い、EDSを求めたところ45.8ksiであった。

【0115】プリプレグを一方に24層積層し成形した硬化板を用い、CILSを求めたところ、10.5ksiであり、実施例と比較して劣っていた。

【0116】また、プリプレグを一方に6層積層し成形した硬化板を用い、2週間温水(72℃)中で吸水後の82℃での圧縮強度を求めたところ、171ksiであり、実施例と比較して劣っていた。

【0117】上記圧縮試験に用いたと同様の6層の硬化板を幅10mm、長さ30mmに切り取り70℃にて作動油(モンサントインダストリアルケミカル社、ローデンシティアビエーションハイドロリックテストフルイド)に2週間浸せきしたところ、重量増加率は1.5%であり実施例と比較して劣っていた。

【0118】

[0107] (+/-25/ +/-25/90) With constitution of S it laminated in 10 layers, it did the tensile test making use of cured sheet which formed, when EDS was sought, it was a 31.2 ksi, greatly it was inferior by comparison with the Working Example.

[0108] When CILS was sought making use of cured sheet which 24 layers laminated prepreg in one direction and formed, it was a 11.6 ksi.

[0109] In addition, when compressive strength with 82 °C after absorbing water was sought in 2 weeks warm water (72 °C) making use of hardened sheet which 6 layers laminated the prepreg in one direction and formed, it was a 190 ksi.

[0110] [Comparative Example 2] Besides prepreg part of weight proportion 35 % of resin is produced excluding the constituent B, with only constituent C as matrix resin protocol which is similar to the Working Example 1 was repeated.

[0111] As for drape of this prepreg by comparison with prepreg of the Working Example 1, greatly it was inferior. Next, this prepreg 24 laminate, was hardened with pseudoisotropic configuration ((+45°/0°/-45°/90°)<sub>3S</sub>) and the molded article was drawn up.

[0112] After giving falling weight impact of 1500 inch \* pound / inch to center of this pseudoisotropic cured sheet, when the damage surface area was measured it was a 1.7 inch<sup>2</sup>. Result next of doing compression tester was residual compressive strength of 40 ksi.

[0113] Prepreg 20 layer toughness G<sub>IC</sub> of peeling mode which laminated was 380 J/m<sup>2</sup> (double cantilever beam method) in one direction.

[0114] (+/-25/ +/-25/90) When with constitution of S it laminated in 10 layers, it did the tensile test making use of cured sheet which formed, sought EDS it was a 45.8 ksi.

[0115] 24 layers it laminated prepreg in one direction and when CILS was sought making use of cured sheet which formed, it was a 10.5 ksi, it was inferior by comparison with Working Example.

[0116] In addition, 6 layers it laminated prepreg in one direction, when the compressive strength with 82 °C after absorbing water was sought in 2 weeks warm water (72 °C) making use of hardened sheet which formed, it was a 171 ksi, it was inferior by comparison with Working Example.

[0117] It cut off cured sheet of 6 layers which is similar to those which are used for above-mentioned compression tester in width 10 mm and length 30 mm when with 70 °C 2 weeks immersion it makes hydraulic oil (Monsanto industrial chemical corporation, low density aviation hydraulic test fluid), weight increase was the 1.5 % and it was inferior by comparison with Working Example.

[0118]

【発明の効果】本発明によるプリプレグは、プリプレグとしてのタック性、ドレープ性を確保しつつ、加熱成型し強化プラスチックとしたときに高い耐熱性、層間剪断強度、耐溶剤性を有し、かつ卓越した高い耐衝撃性、層間靱性を有する。また、積層板を引張った際の板端剥離発生が著しく抑えられ、耐疲労特性に優れる。しかもその高い物性が昇温速度や硬化温度、圧力などの成形条件変化にもかかわらず安定して発現する優れた繊維強化強化プラスチックを与える。

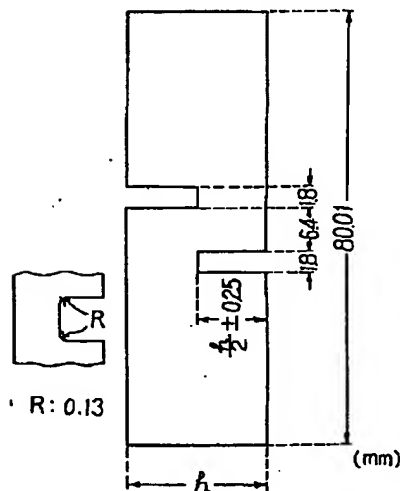
[Effects of the Invention] While guaranteeing tackiness and drape as prepreg, heated mold it does prepreg due to this invention and, when making reinforced plastic, it possesses high heat resistance, interlayer shear strength and solvent resistance, at same time it excelled possesses high impact resistance and interlayer toughness. In addition, case where laminated board was pulled you can hold down edge delamination occurrence considerably, are superior in fatigue resistance. Furthermore that high property in spite of heating rate and cure temperature and pressure or other molding condition change, stabilizing reveals fiber reinforced reinforced plastic which is superior is given.

【図面の簡単な説明】

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

【図 1】 圧縮層間剪断強度測定用の試験片を示す図。

[Figure 1] Figure which shows test piece of compressive interlayer shear strength measurement.



【図 1】

[Figure 1]